FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

136. BAND

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

136. BAND

MIT 98 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1952

Unveränderter Nachdruck 1968
Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York

Die Zeitschrift für Analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird.
Printed in Germany.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH. · München 22 · Bruderstraße 9

Inhalt des 136. Bandes

Originalabhandlungen.

Seite

Asmus, E., und **H. Garschagen,** Über die photometrische Bestimmung von freiem Chlor im Wasser. Mit 8 Textabbildungen 269

Dann, O., H. Gspahn und **G. Volz,** Eine quantitative Bestimmungsmethode von Bourbonal neben Vanillin 194

Denk, G., Über die alkalimetrische Bestimmung des Cadmiums 336

Dewald, W., und **H. Schmidt,** Qualitative Nachweisreaktionen von „Hexametaphosphat" mit organischen Amino-Verbindungen 420

Erdey, L., und **A. Bodor,** Die Stabilisierung der Ascorbinsäuremaßlösung. Mit 8 Textabbildungen 109

Flaschka, H., Die mikrogravimetrische Bestimmung des Kaliums als Tetraphenylborkalium 99

Franzke, Cl., und **K. Romminger,** Bemerkungen zum Nachweis von Nitrit und zum Nachweis von Nitrat neben Nitrit auf Grund der Flüchtigkeit des Methylnitrits. Mit 1 Textabbildung 1

Freytag, H. E., Flammenphotometrische Rubidium-Bestimmung. Mit 5 Textabbildungen 161

Gagliardi, E., und **W. Pilz,** Über die analytische Verwendung von Trithiokohlensäure. 3. Die Bestimmung des Molybdäns 103

Gagliardi, E., und **W. Pilz,** Über die analytische Verwendung von Trithiokohlensäure. 4. Die Bestimmung des Antimons 344

Geilmann, W., Waltraud Geilmann und **G. Drees,** Zur Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten. Mit 4 Textabbildungen 262

Gemeinhardt, K., und **G. F. Rangnick,** Zum Nachweis von Wismut in biologischem Material 348

Glemser, O., und **W. Dautzenberg,** Zur colorimetrischen Bestimmung des Magnesiums mit Titangelb. Mit 8 Textabbildungen 254

Hirsjärvi, V. P., und **L. Andersen,** Über die Rohfaserbestimmung 177

Huditz, F., und **H. Flaschka,** Zur Titration des Cyanidions mit Nickellösungen 185

Klement, R., Trennung des Molybdäns von Schwermetallen mit Hilfe von Ionenaustauschharzen. Mit 1 Textabbildung 17

Köszegi, D., und **E. Salgó,** Neue maßanalytische Bestimmungsmethode des Chinolins 411

Lüdtke, M., Bemerkungen zur Bestimmung von Zuckern und zuckerartigen Stoffen in wäßrigen Pflanzenauszügen nach der Hypojoditmethode . . . 415

Perkow, W., und **H. Koddebusch,** Aufschlußverfahren bei der Bestimmung des Phosphors in organischen Verbindungen 189

Riemschneider, R., und **W. Stuck,** Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen. XV. Mitteilung: Bestimmung von d, l-α-1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan auf polarimetrischer Grundlage 115

Schiemann, R., und **W. Laube,** Zur Bestimmung der Pentosane. Anwendung der bromometrischen Titration. Mit 1 Textabbildung 26

Seite

Schleicher, A., Innerelektrolytische Titrationen 330

Schleicher, A., und **J. Bochem,** Über die Einsatzfähigkeit einiger Methoden zur Bestimmung der Phosphorsäure in Wasser und wäßrigen Lösungen. Mit 1 Textabbildung 4

Schuhknecht, W., Gitter und Prisma in Industriespektrographen. Mit 15 Textabbildungen 81

Täufel, K., und **H. Iwainsky,** Zur reduktometrischen Bestimmung von Glucose in Gegenwart von Aminosäuren. Mit 3 Textabbildungen. 31

Wehber, P., und **H. Hahn,** Maßanalytische Bestimmung mit verbesserten Reduktor-Büretten. I. Mitteilung. Die Bestimmung des Eisens. Mit 1 Textabbildung 321

Wehber, P., und **H. Hahn,** Maßanalytische Bestimmungen mit verbesserten Reduktor-Büretten. II. Mitteilung. Die Bestimmung des Titans. Mit 2 Textabbildungen 325

Weiner, R., und **L. Koller,** Ein einfaches Gerät für Leitfähigkeitstitrationen. Mit 6 Textabbildungen 241

Weiner, R., und **L. Koller,** Schnellanalytische Bestimmung von Kalium durch Leitfähigkeitstitration. Mit 2 Textabbildungen. 246

Wolf, J., Untersuchungen zur Methodik der Bestimmung von Äpfelsäure nach Pucher und Mitarbeitern. Mit 3 Textabbildungen 401

Berichte über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur (R. Flatt; H. Siebeneck; F. X. Mayer und A. Luszczak; M. W. Porter und R. C. Spiller). 36

Die Grundzüge der Präzisions-Colorimetrie (C. F. Hiskey und J. G. Young) . 37

Oberflächenchromatographie (J. E. Meinhard und N. F. Hall) 37

Literatur (W. Koglin) 118

Infrarot-Spektroskopie (B. G. Pleat, J. H. Harley und St. E. Wiberley; R. G. Simard, I. Hasegawa, W. Bandaruk und C. E. Headington; J. A. Perry; P. D. Crout; L. N. Ferguson und A. J. Levant). 118

Massenspektrometrische Analyse (H. M. Kelley; P. R. Steyermark) 120

Einfache Quecksilberkathoden-Zelle (R. W. Bane). 121

Eine „magnetische" Quecksilber-Kathode (E. J. Center, R. C. Overbeck und D. L. Chase; F. C. Frary) 121

Die Theorie der Potentiometrie (G. Schwarzenbach) 122

Bau und Anwendung moderner Glaselektroden (W. Ingold) 122

Zweiphasige Bleiamalgam-Elektrode (S. K. Dutta und B. N. Ghosh) 122

Entwicklung von Potentialmeßgeräten (E. Greuter) 123

Direkt anzeigendes p_H-Meßgerät (A. Kuntze) 124

Automatische Titrationsgeräte (E. N. Wise; J. J. Lingane; N. H. Furman; C. F. Jacobsen und J. Leonis) 124

Amperometrische Titrationen (A. Liberti und E. Cervone; I. Ubaldini; G. Sartori und A. Liberti; I. M. Kolthoff und W. Stricks; I. M. Kolthoff und W. Stricks) 125

Amperometrische Titration von Thiosulfat, Jod und dreiwertigem Arsen an einer Vibrier-Elektrode (E. D. Harris und A. J. Lindsey; E. D. Harris und A. J. Lindsey). 127

Seite

Coulometrische Titrationen (D. D. de Ford, C. J. Johns und J. N. Pitts; D. D. de Ford, J. N. Pitts und C. J. Johns; C. N. Reilley, W. D. Cooke und N. H. Furman; F. I. Trishin; W. Elmore und M. Sands; H. T. Gittings; N. H. Furman, W. D. Cooke und C. N. Reilley; W. N. Carson und Roy Ko) 127

Hochfrequenztitrationen (J. L. Hall und J. A. Gibson; F. W. Jensen, G. M. Watson und L. G. Vela; F. W. Jensen und A. L. Parrack) 129

Differentielle polarographische Titration (C. N. Reilley, W. D. Cooke und N. H. Furman; P. Delahaye) 130

Polarographie (J. Smelik und H. Käs; J. Heyrovský; G. Semerano und L. Riccoboni; V. Cieleszky und K. Lindner; R. P. Graham und J. A. Maxwell; G. E. F. Lundell und J. I. Hoffmann; E. C. Mills und S. E. Hermon; G. P. Haight jr.; Holtje und Geyer; G. Semerano und E. Gagliardo; A. S. Bogorad und S. N. Aleksandrov; M. E. Hall; W. M. Clark; C. Tanford und J. Epstein; E. Günther; J. Heyrovský und Hasselbach; F. X. Mayer, H. Jansch und G. Machata; J. G. Hilton) . . . 131

Ionenaustausch (J. Büchi; W. Buser; G. Schwarzenbach; R. Klement; G. Brunisholz und J. Bonnet; B. Gilmour; B. A. J. Lister) 137

Papierchromatographie (H. H. Strain und J. C. Sullivan; K. Miyaki, K. Satake und M. Hayashi; A. J. Landua, R. Fuerst und J. Awapara; T. Kariyone und Y. Hashimoto; R. G. Rice, G. J. Keller und J. G. Kirchner; J. G. Kirchner und G. J. Keller; T. Kariyone und Y. Hashimoto; A. Jeanes, C. S. Wise und R. J. Dimler; M. Dubois, K. Gilles, J. K. Hamilton, P. A. Rebers und F. Smith; H. C. S. de Whalley, N. Albon und D. Gross; S. M. Partridge; Earl F. McFarren, K. Brand und H. R. Rutkowski; B. L. Rockland und M. S. Dunn; R. J. Block; M. Somogyi; R. J. Bayly, E. J. Bourne und M. Stacey; C. A. Wachtmeister; J. M. Bremner und R. H. Kenten; C. E. Dent; W. O. James; A. J. P. Martin; W. L. Porter; Th. Wieland und L. Wirth; Th. Wieland und U. Feld; J. B. Stark, A. E. Goodban und H. S. Owens; E. P. Kennedy und H. A. Barker; R. J. Boscott; K. Vas; Lugg und Overell; Jan-Erik Edström; R. S. Asquith; H. Brindle, J. E. Carless und H. B. Woodhead; H. P. Kaufmann, J. Budwig und E. Duddek) 139

Literatur (C. Duval; G. Charlot und R. Gauguin; Optik Carl Zeiss, Jena VEB; H. Fromherz und A. King) 199

Spektralanalyse (G. Gorbach und F. Pohl; F. Burríel-Martí und J. Ramirez-Muñoz; R. L. Mitchell; F. X. Mayer und L. Holik; L. H. Ahrens; I. M. López de Azcona und L. J. Martin; R. Pieruccini; F. T. Birks; A. Strasheim; R. Pieruccini; W. Koehler; J. Gillis und J. Eeckhout; M. van Doorselaer; D. D. Harmon und R. C. Russel; L. D. Frederickson jr. und L. Smith; A. Gatterer) 200

Grenzen der Absorptionsspektralanalyse (A. Luszczak) 205

Bestimmung von isotopischem Stickstoff N^{15} und Kohlenstoff C^{13} mit Hilfe eines Mikrowellenspektrographen (A. L. Southern, H. W. Morgan, G. W. Keilholtz und W. V. Smith) 205

Radiometrische Analyse (F. P. W. Winteringham; M. L. Eidinoff; H. N. Wilson, D. S. Lees und W. Broomfield; O. Gübeli und K. Stammbach; O. Gübeli und K. Stammbach; F. P. W. Winteringham; A. Kohn; P. R. Fields und G. L. Pyle) 206

Isotopen-Verdünnungsanalyse (P. Sørensen; J. T. Craig, J. B. Tindall und M. Senkus; N. R. Trenner und R. P. Buhs) 210

Papierchromatographie anorganischer Ionen (W. Joe Frierson und Mary Jo Ammons; F. H. Pollard, J. F. W. McOmie und I. I. M. Elbeih; F. H. Pollard, J. F. W. McOmie und I. I. M. Elbeih; F. H. Pollard; J. F. W. McOmie und I. I. M. Elbeih; F. H. Pollard, J. F. W. McOmie und H. M. Stevens; M. Lederer; R. J. Williams und H. Kirby; C. Romano;

Seite

A. Lacourt, Gh. Sommereyns, Ed. de Geyndt und Od. Jacquet; H. v. Hahn, E. Sorkin und H. Erlenmeyer; F. H. Pollard, J. F. W. McOmie und I. I. M. Elbeih; A. Lacourt, G. Sommereyns und E. de Geyndt; M. Lederer; M. Lederer; W. R. Walker und M. Lederer; J. R. A. Anderson und M. Lederer; J. R. A. Anderson und M. Lederer; J. R. A. Anderson und M. Lederer; R. L. Davies; E. Beerstecher jr.; A. Lacourt, J. Gillard und M. van der Walle; A. Lacourt, Gh. Sommereyns und E. de Geyndt; A. Lacourt, Gh. Sommereyns und G. Wantier; A. Reeves und Th. B. Crumpler; D. E. Laskowski und W. C. McCrone; F. Feigl; J. P. Ebel und Y. Volmar; C. S. Hanes und F. A. Isherwood; Velluz und Pesez; Y. Kakita und H. Gotô). Mit 4 Textabbildungen 278

Schema zur Herstellung der für die Titrieranalyse nötigen Maßlösungen (L. Nicolas, J. Plante und R. Burel) 291

Titerstellung von Permanganatlösung mit metallischem Antimon (R. Fiala) 292

Natriumtartrat-dihydrat als Urtitersubstanz für das KARL-FISCHER-Reagens (J. D. Neuss, M. G. O'Brien und H. A. Frediani) 292

Indicatoren (G. Manelli und E. Martini; L. J. Gillespie; R. N. Adams und E. M. Hammaker; F. Ullmann und P. Dieterle; F. Sierra und E. Monllor; L. Deibner; S. Peat, E. Bourne und R. Thrower; R. Belcher; R. Belcher) 292

Natriumdiäthyldithiocarbamat als Reagens (R. J. Lacoste, M. H. Earing und St. E. Wiberley) 295

Anwendung eines Nicotinrhodanidreagenses (S. E. Burkat, E. N. Skrynnik und S. S. Jaroslavskaja) 296

Penicillin G als analytisches Reagens (H. Malissa) 296

Bestimmung des Anthracens und Cadmiums (I. Ubaldini und F. Guerrieri; E. Clar) 297

Anwendung von Chloramin in der quantitativen Analyse (S. A. Repin und O. S. Lobachina) 298

Anwendung von Thioformamid in der quantitativen Analyse (E. Gagliardi und R. Pietsch) 298

Cadmiumjodid-Stärkereagens (J. L. Lambert) 299

Einfache Bürette für mikrogasanalytische Schnellbestimmungen (H. Wirth). Mit 1 Textabbildung 299

Apparat zur Wasserdampfdestillation und Extraktion (J. M. Connolly und G. Oldham). Mit 1 Textabbildung 300

Mikroschwefelwasserstoffapparat (J. T. Stock und P. Heath). Mit 1 Textabbildung 300

Auswaschen von Zentrifugierröhrchen (K. Komárek). Mit 1 Textabbildung . 301

Manostat für konstante Drucke bei Vakuumdestillationen (H. G. Haring) . 301

Literatur (G. Jander und H. Wendt; W. Biltz und W. Fischer) 350

Spektralanalyse (R. E. Mosher, E. J. Bird und A. J. Boyle; J. P. Pagliassotti und F. W. Porsche; J. W. Nicholas und F. F. Pollak) 351

Flammenphotometrie (N. Gammon jr.; G. H. Osborn und H. Johns; W. R. Inman, R. A. Rogers und J. A. Fournier; A. M. Robinson und T. C. J. Ovenston; C. L. Fox jr.; R. H. Heidel und V. A. Fassel; J. Smith, C. T. J. Alkemade und J. C. M. Verschure; V. Leppänen und O. Forsander J. A. Ramsay) 352

Ultrarotspektroskopie (A. R. Philpotts, W. Thain und P. G. Smith; D. Z. Robinson; O. D. Shreve, M. R. Heether, H. B. Knight und D. Swern; I. Kössler und J. Vodehnal; J. H. Jaffe und Sh. Pinchas) 354

Massenspektrometrische Analyse schwerer Kohlenwasserstoffe (M. J. O'Neal und T. P. Wier jr.). Mit 2 Textabbildungen 356

Seite

Polarographie (Ph. J. Elving, J. C. Komyathy, R. E. van Atta, Ch. S. Tang und I. Rosenthal; P. J. Elving, I. Rosenthal und M. K. Kramer; Ph. Rutherford und L. A. Cha; G. B. Ingram und H. K. Southern; Y. Katumura, M. Suzuki, M. Jakajima und T. Okubo, J. H. Fossum und J. A. Riddick). Mit 1 Textabbildung 358

Ionenaustausch (L. Mazza; H. Teicher und L. Gordon; J. A. Dean; G. A. Vajsman und M. M. Jampolskaja). Mit 1 Textabbildung 360

Papierchromatographie (S. Nussenbaum; Earl F. McFarren; H. T. S. Bulton; G. Toennies und J. J. Kolb; L. B. Rockland, J. L. Blatt und M. S. Dunn; L. B. Rockland und M. S. Dunn; H. B. Bull, J. W. Hahn und V. H. Baptist; L. Fowden; W. O. Teeters und R. L. Shriner; S. Ruhemann; R. Consdon, A. H. Gordon und A. J. P. Martin; S. M. Partridge; Th. Wieland und L. Bauer; R. Munier; E. Kodicek und K. K. Reddi; W. König, Y. L. Wang und E. Kodicek; M. Beran und V. Šícho; B. Monnberg; F. P. Winteringham, A. Harrison und R. G. Bridges; A. E. Steel; H. P. Kaufmann, J. Budwig und C. W. Schmidt; J. G. Kirchner, J. M. Miller und G. J. Keller) 363

Säulenchromatographie (R. J. Zahner und W. B. Swann; S. Moore und W. H. Stein; W. H. Stein und S. Moore; W. H. Stein und S. Moore; W. R. Edwards jr. und C. W. Tate; G. di Modica und C. Spriano; A. M. Gordon, A. J. Martin und R. L. Synge; J. Boldingh). Mit 1 Textabbildung 371

Elektrometrischer p_H-Indicator (A. A. Mousa). Mit 1 Textabbildung 374

Titrationen mit Kaliumkupfer(III)-perjodat (Percuprimetrische Titrationen) (G. Beck) 375

Neuer Gasanalyseapparat (H. Malissa). Mit 1 Textabbildung 376

Gasanalyse von Gemischen aus Kohlendioxyd und -monoxyd (C. H. Toensing und D. S. McKinney). Mit 1 Textabbildung 377

Tieftemperaturtrennung von Äthan aus Gemischen mit Methan und Luft (R. L. Slobod). Mit 1 Textabbildung 377

Literatur (H. H. Willard und N. H. Furman) 426

Radiochemische Analyse (E. Picciotto und M. van Styvendael) 426

Neutronen-Aktivierungsanalyse (J. V. P. Long; H. Griffon und J. Barbaud; H. Griffon und J. Barbaud) 427

Bestimmung von Beryllium durch (γ, n)-Kernreaktion (A. M. Gaudin und J. H. Pannell) 428

Polarographie (T. und L. Meites; R. G. Menzel und M. L. Jackson; H. W. Hodgson und J. H. Glover; E. M. Godar und O. R. Alexander; W. E. Allsopp und T. E. Arthur; A. D. Horton und P. F. Thomason; P. E. Godfrey, H. E. Parker und F. W. Quackenbush; A. P. Mathers, J. E. Beck und R. L. Schoeneman; J. A. Koršunov, Z. B. Kuznecova, L. N. Sazanova und A. S. Kirillova) 428

Polarimetrische Titrationen mit $K_3Fe(CN)_6$-Lösung (R. Kalvoda und J. Zýka) 432

Papierchromatographie (D. M. Tennent, J. B. Whitla und K. Florey; G. Zimmermann und K. Nehring; O. Lüderitz und O. Westphal; H. D. Fowler; R. B. Fisher, D. S. Parsons und G. A. Morrison; V. Erspamer und G. Boretti; A. R. Patton und P. Chism; R. Robinson; T. Momose und A. Yamada; Th. B. Gage, C. D. Douglas und S. H. Wender; J. A. Schuldiner; J. Naghski, C. S. Feuske und J. F. Couch) 432

Säulen-Chromatographie (O. Isler; F. Reinartz, H. Lafos und W. Wetzel; C. E. Frohman, J. M. Orten und A. H. Smith; S. E. G. Åqvist; S. Moore und W. H. Stein; E. Sperber; W. H. Stein und S. Moore; D. B. Springson und D. Rittenberg; H. B. Kendrick und M. E. Hanke; L. M. Kulberg und A. L. Čerkesov) 436

Seite
Methodik zur qualitativen anorganischen Mikroanalyse (P. M. Isakov) . . . 440
Schema zum Mikronachweis der Kationen ohne Schwefelwasserstoff (M. C. Alvarez Querol und C. L. Wilson) 442
Einwirkung der Natriumcitrate auf Berliner Blau (M. Kohn) 442
Vollautomatisch arbeitende Apparatur zur Ausführung von Extraktionsanalysen im Gegenstrom (L. C. Craig, W. Hausmann, E. H. Ahrens jr. und E. J. Harfenist) 443
Theorie und Praxis der Analyse von Mischungen organischer Verbindungen (G. Golumbic; L. C. Craig) 443
Quantitative Schnellanalyse des ternären Systems Wasser-Benzol-Methyläthylketon (Ph. W. West, T. Robichaux und T. S. Burkhalter) 443
Absorption von Lösungsmitteldämpfen und Wasser durch Wägegläser aus Polystyrol (C. T. Douwes und J. F. Reith) 444

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Bestimmung des Ozons auf jodometrischem Wege (E. D. Boelter, G. L. Putnam und E. J. Lash) 38
Bestimmung von Superoxydsauerstoff (E. Seyb jr. und J. Kleinberg). Mit 1 Textabbildung 39
Indirekte Bestimmung von Natrium (W. M. McNabb, J. Fr. Hazel und H. F. Dantro) 39
Neue maßanalytische Methode zur Kaliumbestimmung (I. V. Tananaev und A. S. Kozlov) 40
Reduktometrische Bestimmung von Kupfer, Antimon und Zinn mit Chrom(II)-salzlösung (J. J. Lingane und Cl. Auerbach) 40
Schnellbestimmung von Magnesium (A. E. Willson) 41
Quantitative Trennung des Strontiums von Calcium (K. A. Kobe und W. L. Motsch; H. H. Barber) 42
Neue Verfahren zur Bestimmung von Quecksilber und an Quecksilber gebundenem Halogen sowie Rhodan (J. B. Fernandez, L. T. Snider und E. G. Rietz) 43
Bestimmung von Thallium(I) (O. L. Forchheimer und R. P. Epple) 43
Bestimmung geringer Mengen von Kohlenmonoxyd (G. A. Grant, M. Katz und R. L. Haines). Mit 1 Textabbildung 44
Colorimetrische Bestimmung von Cyanat (E. L. Martin und J. McClelland; K. C. Bailey und D. F. H. Bailey) 45
Empfindlichkeitssteigerung in der photometrischen Bestimmung kleiner Mengen von Titan (K. Gardner) 45
Indirekte Bestimmung von Zirkonium und Hafnium nebeneinander (R. B. Hahn; W. C. Schumb und F. K. Pittman) 46
Nitrit, Nitrat (R. C. Brasted; W. N. Carson jr.; H. Barnes) 46
Phosphat (E. van Dalen und G. de Vries; M. Rockstein und P. W. Herron; J. B. Sumner) 48
Nachweis kleiner Mengen Vanadin (R. Belcher, A. J. Nutten und W. I. Stephen) 49
Colorimetrische Bestimmung von Wolfram (H. Freund, M. L. Wright und R. K. Brookshire) 49
Halogene (Th. v. Fellenberg; I. M. Kolthoff und P. K. Kuroda; V. J. Kuznezov). Mit 1 Textabbildung 49
Nickel (A. R. Gahler, A. M. Mitchell und G. Mellon; R. C. Ferguson und Ch. V. Banks) 52

Seite
Titration von gelöstem Sauerstoff (H. W. Stone und R. L. Eichelberger). Mit 1 Textabbildung 210
Bestimmung von Natrium in antimonhaltigen Proben (N. Konopik und R. Fiala) 211
Acidimetrische Sublimatbestimmung (St. Skramovsky; Th. Kraus) 212
Verfahren zur Bestimmung von Sulfit, Thiosulfat und Vitamin C nebeneinander (A. Mosqueira-Toribio) 212
Bestimmung von Uran in Lösung mittels Röntgenstrahlen-Absorption (T. W. Bartlett) 212
Mikromaßanalytische Bestimmung des Fluor-Ions (H. Ballczo und O. Kaufmann; W. B. Huckabay, E. T. Welch und A. V. Metler). Mit 1 Textabbildung 213
Acidimetrische Untersuchung der Lösungen von Kieselsäure in Silicofluorwasserstoffsäure (L. M. Thomsen) 214
Kobalt (H. A. Laitinen und L. W. Burdett; S. Kallmann) 215
Mikrotrennung des Iridiums von Blei (R. R. Barefoot, W. J. McDonnell und F. E. Beamish) 216
Neue organische Reagenzien auf Kupfer, Quecksilber, Platin und Palladium (M. G. Voronkov und F. P. Ciper) 378
Neue Farbreaktion auf Magnesiumion (M. A. Šaškin) 378
Tüpfelnachweis von Zink (R. Belcher, A. J. Nutten und W. I. Stephen) . . . 379
Colorimetrische Bestimmung von Jodid in sehr verdünnten Lösungen (J. L. Lambert) 379

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Die Schwierigkeiten der oxydativen und reduktiven Elementaranalyse (M. L. Chopin) 150
Kohlenstoff und Wasserstoff (H. Wagner; O. Flunt; P. N. Fedoesev und M. M. Pavlenko; V. A. Klimova und M. O. Koršun) 151
Stickstoff (Jane N. Toal und Esther P. Daniel; J. B. Niederl und C. H. McBeth; M. B. Jacobs; J. K. Parnas und R. Wagner; M. B. Jacobs und M. A. Behan; D. L. Shepard und M. B. Jacobs; J. Ploquin; P. Dupuy) . . 152
Mikrobestimmung des Phosphors in organischen Substanzen (Y. Tsuzuki, M. Miwa und E. Kobayashi) 155
Elementaranalytische Sauerstoffbestimmung (J. Unterzaucher; J. Unterzaucher) 217
Empfindlicher Nachweis von Stickstoff in organischen Verbindungen (L. E. Brown und C. L. Hoffpauir) 218
Schnelle und selektive mikro- und halbmikrochemische Halogenbestimmungsmethoden (F. Martin) 219
Bestimmung von Schwefel (R. K. Siegfriedt, J. S. Wiberley und R. W. Moore) 219
Miniaturverbrennungsbombe nach Parr (E. J. Agazzi, Th. D. Parks und Fr. R. Brooks) 220
Bestimmung des Selens in kleinen Mengen organischer Selenverbindungen (E. Kahane und St. Korach) 220

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Neues Verfahren zur Identifizierung der am Sauerstoff oder Stickstoff gebundenen Alkylgruppen (M. Jureček und M. Večeřa; E. L. Brown und N. Campbell; J. W. Levy und N. Campbell; B. M. Shaw; H. E. Fierz-David) 53

Seite

Einfacher qualitativer Nachweis von Alkoxylgruppen (K. Kratzl und K. Osterberger; R. Willstätter und M. Utzinger; E. L. Brown und N. Campbell) . . . 53

Colorimetrische Bestimmung von Aminoverbindungen (F. Fernández-Gutiérrez und F. Pulido-Cuchi) . . . 54

Percuprimetrische Bestimmung von Aminosäuren und Eiweißstoffen (G. Beck) . . . 54

Identifizierung von Alkylhalogeniden und Dihalogenparaffinen (M. Jureček und M. Večeřa) . . . 54

Argentometrische Bestimmung organischer Schwefelverbindungen (R. Middeldorf) . . . 55

Alkalische Hydrolyse organischer Schwefel(II)-verbindungen (N. M. Turkevič und M. P. Makucha) . . . 56

Nachweis und Bestimmung kleiner Mengen Methanol (E. Bremanis) . . . 57

Bestimmung von Allylalkohol (E. Schulek und I. Bayer) . . . 57

Neue Reaktion auf Aldehyde (G. Ottolino und M. Valente) . . . 58

Formaldehyd (L. Segal; W. Krause; M. B. Jacobs, E. L. Eastman und D. L. Shepard; M. Ripper) . . . 58

Bestimmung kleiner Mengen Acetaldehyd, Aceton und 1,2-Propylenglykol (St. Dal Nogare, T. O. Norris und J. Mitchell jr.) . . . 59

Mikrobestimmung von Citronensäure (A. Buffa; Kachanova, Myasnaya und Molochnaya) . . . 60

Photocolorimetrische Mikrobestimmung von Milchzucker und anderen reduzierenden Zuckerarten (M. N. Tulčinskij) . . . 61

Bestimmung von Stärkeäthern (C. J. Snijders) . . . 61

Nachweis aromatischer Nitro-, Nitroso- und Azoxyverbindungen (Lloyd S. Nelson und D. E. Laskowski) . . . 61

Bestimmung von Bis-chlorphenol und anderen phenolischen Verbindungen A. J. Singer und E. R. Stern; Gibbs) . . . 62

Photometrische Bestimmung von Furfurol (E. W. Rice; R. E. Reeves und J. Munro) . . . 62

Farbreaktion der Thiophenderivate mit Ammoniumhexanitratocerat(IV) (H. D. Hartough) . . . 62

Spektrophotometrische Bestimmung von o-Oyxchinolin (W. T. Haskins und G. W. Luttermoser) . . . 63

Titration von o-Oxychinolin und o-Oxychinaldin (J. P. Phillips und F. J. O'Hara) . . . 63

Einfache Bestimmungsmethode der —CH_2OH-Gruppe (R. W. Martin) . . . 220

Mikrobestimmung von Carbonylgruppen (W. Schöniger und H. Lieb) . . . 221

Bestimmung von Alkoholen in Gemischen mit Aminen (S. Siggia und I. R. Kervenski; C. L. Ogg, W. L. Porter und C. O. Willits; J. Lewkowitsch; O. Steiner) . . . 221

Colorimetrische Mikrobestimmung von Formaldehyd (M. Tanenbaum und C. E. Bricker) . . . 222

Verfahren zur Bestimmung von organischen Peroxyden (I. M. Kolthoff und A. I. Medalia) . . . 223

Mikrotitration organischer Säuren (W. Ingold) . . . 223

Verfahren zur Halbmikrobestimmung der Glykolsäure (P. Fleury, J. Courtois und R. Perlès) . . . 223

Bestimmung der Pentosen mit dem Reagens von M. Bial (G. L. Miller, R. H. Golder und E. E. Miller; H. F. Drury) . . . 224

Seite

Bestimmung von Glucose in Gegenwart von Maltose (L. Lang-Phillips und M. L. Caldwell) 225
Bestimmung von Glucosamin (J. P. Johnston, A. G. Ogston und J. E. Stanier) 225
Trennung von Adipin- und Sebacinsäure (J. Haslam und M. Clasper) 226
Bestimmung der Aconit- und Itaconsäure (K. Lauer und S. M. Makar) . . . 226
Neue Farbreaktionen zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von niederen Pyridinhomologen (E. F. G. Herington) 227
Bestimmung des Ring- und Seitenkettenstickstoffs von heterocyclischen Verbindungen (M. Marzadro; W. Zimmermann) 229
Erkennung von Methylketon- und Methylcarbinolgruppen (J. Adachi; K. Fujiwara) 380
Nachweismethode für Endiole und Enole der 1,3-Diketone (F. Weygand und E. Csendes) 380
Identifizierung und Trennung von Aminen (K. W. Wilson, F. E. Anderson und R. W. Donohoe) 381

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche Methoden.

Anwendung des Schmutztestes auf der Suche nach Verunreinigungen von Mehl durch Nager und Insekten (A. Guilbot und J. Bure). Mit 1 Textabbildung 64
Vergleichende Untersuchung der Methoden zur Bestimmung von Eiweiß- und Fettstoffen in Nährrationen (P. F. Voronin) 64
Ergänzung zu dem Analysengang für diätetische Nährmittel (H. Hadorn, R. Jungkunz und K. W. Biefer) 65
Colorimetrische Bestimmung von Milchsäure in Silagefuttermitteln (A. J. G. Barnett; B. F. Miller und J. A. Muntz; S. B. Barker und W. H. Summerson) 65
Fälschungen von Citronenessig (H. Hadorn und R. Jungkunz; R. Jungkunz) 66
Nachprüfung der auf mechanischem Wege geeichten Butyrometer (A. de Haan und J. Eisses) 66
Nachweis und Bestimmung von Spülwasser im Rahm der zentralen Butteranlagen (P. Demont und N. Lederer) 67
Nachweis von Annatto und Buttergelb in Speisefetten (H. Thaler und R. Scheler) 67
Fettbestimmung in Stärke (E. Lindemann) 68
Schnellbestimmung von Kaliumbromat in Mehl (M. Howe) 68
Nachweis von DDT in Mehl und Getreidearten (M. E. Alessandrini und V. Amormino) 68
Verfahren zur Bestimmung von α- und β-Lactose in Milchtrockenprodukten durch Kristallisation (R. P. Choi, C. W. Tatter und C. M. O'Malley; C. S. Hudson) 69
Bestimmung des Fettgehaltes in Käse und Milchprodukten (S. Anselmi und A. Cesari) 69
Nitrit- und Nitratbestimmung in Milch und Milcherzeugnissen (H. Hänni; L. Jendrassik und Falcsik-Szabó) 70
Bestimmung kleiner Mengen 2,4-Dichlor-oxyphenylessigsäure in Milch (R. P. Marquardt und E. N. Luce) 71
Neue Methode zur Bestimmung der Qualität von Eipulver (A. J. Daurat) 71
Beurteilung von Fleischextrakt (Analytical Methods Committee) 72

Seite

Bestimmung von Resten von Glyoxalidinfungiciden auf Äpfeln und Kirschen (E. F. Hillenbrand, W. W. Sutherland und J. N. Hogsett) 72

Bestimmung von Trigonellin in Kaffee (R. G. Moores und D. M. Greninger; K. H. Slotta und K. Neisser) 73

Vergleichende Untersuchungen der Fettbestimmungsmethoden in Eikonserven (H. Hadorn und R. Jungkunz; E. Bauer und H. Barschall; J. Terrier; J. Grossfeld). Mit 1 Textabbildung 155

Vitamine (E. Eden; E. Eden und K. C. Sellers; E. Eden und K. C. Sellers; G. Pruner; J. Bouman; S. Camozzo; F. Gstirner; G. Buogo; Th. Marx; I. N. Garkina und V. N. Bukin) 156

Druckfehlerberichtigungen (T. V. Arden, F. H. Burstall und R. P. Linstead; A. K. Kostjakova) 160

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Adsorptionsanalyse von Schieferöldestillaten (G. U. Dinneen, C. J. Thompson, J. R. Smith und J. S. Ball; G. U. Dinneen, C. W. Bailey, J. R. Smith und J. S. Ball) 74

Bestimmung des Erschöpfungsgrades eines Ferricyanid-Bleichbades (E. J. Birr) 75

Insekticide (I. Hornstein; I. Hornstein; C. R. Gross und C. M. Smith; L. D. Goodhue und H. L. Haller; E. E. Toops und J. A. Riddick; K. O'Keeffe und P. R. Averell; C. W. Wilson, R. Baier, D. Genung und J. Mullowney; J. Goldenson und S. Sass) 75

Analyse von Aminosäuren (M. S. Dunn und W. Drell; G. Denigès; S. Ruhemann; G. H. Guest; T. B. Johnson und E. F. Kohmann; F. W. Foreman; L. A. Schinn und B. Nicolet; D. van Slyke, A. Hiller und D. A. MacFadyen; R. J. Block, D. Bolling und A. A. Kondritzer; C. Fromageot und P. Hertz) 79

Fluorometrische Bestimmung von 2-Nitronaphthalin (F. L. English und J. W. Eppert) 80

Literatur (R. Herrmann; R. Herrmann) 229

Chromometrische Gasanalyse zur technischen Untersuchung von Gasen und Flüssigkeiten (K. Grosskopf) 231

Anwendung von Spürröhrchen zum Nachweis von Kohlenoxyd in Grubengasen (W. Schuhknecht und H. Schinkel; M. Shepherd) 231

Registrierung von sich ändernden Konzentrationen des Chlors (F. J. Arbogast und R. H. Osborn) 232

Colorimetrische Kupferbestimmung in Kupfercyanidelektrolyten (I. B. Rabinovič, S. J. Kaplanskij und N. A. Lebedeva) 233

Gleichzeitige Bestimmung von Calciumcarbid und freiem Kalk (P. Vignial und J.-L. Andrieux) 233

Bestimmung von Feinquarz in Mineralgemengen (G. A. Hunold; W. R. Line und P. W. Aradine; L. J. Trostel und D. J. Vynne; H. Hirsch und W. Dawihl). Mit 1 Textabbildung 234

Bestimmung von Quarz (freier Kieselsäure) in Silicaten (M. Gysin und D. Reelfs) 235

Photocolorimetrische Natriumbestimmung in Gläsern und Silicaten (A. I. Krupkin) 235

Halbmikrochemische Methode zur Bestimmung der Basizität von Schlacken (B. A. Generozov) 236

Bestimmung von Kieselsäure in fluorhaltiger Schlacke (J. Lamure) 236

Gesamtanalyse von Eisenhüttenschlacken (H. Schurk und N. Konopik) . . . 236

Schnellbestimmung von Phosphat im Boden (M. Dupuis) 237

Seite
Bestimmung von Stickstoff in Weizenblättern (D. W. Roberts; B. G. Šimek) 237
Einfache Mikrobestimmung des α-Amino- und Amidstickstoffs (M. Renard und P. Deschamps; M. Renard; M. Renard und J. Médart; P. Friedländer) . . . 238
Spektrophotometrische Bestimmung der Linol- und Linolensäure (T. P. Hilditch, R. A. Morton und J. P. Riley; T. P. Hilditch, C. B. Patel und J. P. Riley; J. B. Brown und J. S. Fränkel; R. W. Riemenschneider, S. F. Herb und P. L. Nichols) . . . 239
Bestimmung von Xanthogenat und Trithiocarbonat (E. Schauenstein und E. Treiber) . . . 239
Farbstoffbestimmung in Lackfarbstoffen (N. Ettelstein) . . . 239
Verseifung schwer verseifbarer Ester (W. E. Schaefer uud W. J. Balling) 240
Atmosphärische Luft (M. Buckell; M. K. Berezova; R. Fischer und T. Langhammer; V. A. Chrustaleva; S. S. Gurvic und T. S. Sergeeva; R. Truhaut; K. Fujiwara; R. Fabre; R. Fabre, R. Truhaut und M. Herbert; W. König) . . . 302
Bestimmung des Wassergehaltes von Gasen (F. E. Harris und L. K. Nash; G. Cohn) . . . 306
Getrennte Bestimmung der in Form von Gasen und Aerosolen vorhandenen Fluoride (G. S. Luzina) . . . 306
Selbstschreibende Sauerstoff-Meßanlage zur Sauerstoffbestimmung im Wasser (R. Freier, F. Tödt und K. Wickert; K. Wickert und E. Ipach) . . 307
Bestimmung von gelöstem Sauerstoff (G. A. Marsh) . . . 307
Bestimmung von Silicat in Seewasser (F. A. J. Armstrong) . . . 307
Halbmikroanalyse der Gase (L. Moreau und Ph. Albert) . . . 308
Spektrophotometrische Bestimmung des Nickels in Calcium-Metall (R. C. Ferguson und Ch. V. Banks) . . . 308
Bestimmung von Selen im metallischen Kupfer und in Pyriten (J. S. McNulty, E. F. Center und R. M. MacIntosh) . . . 309
Photometrische Tellurbestimmung in Babbittmetall (E. A. Golubcova) . . . 309
Qualitative und quantitative Analyse von Kupfer-Berylliumlegierungen (M. Séguin und L. Gramme; M. Séguin und L. Gramme) . . . 309
Elektrometrische Bestimmung des Magnesiums in Aluminiumlegierungen (W. Mannchen) . . . 310
Nachweis und Bestimmung kleiner Mengen Zirkonium in Platin (N. A. Tananaev und R. F. Chovjakova) . . . 311
Stahl, Eisen (G. Ziliani; J. Kinnunen und B. Wennerstrand; E. F. Penkova, A. M. Dmitrieva und P. Ja. Jakovlev; N. D. Ivanova und S. I. Malov; N. V. Tananaev und M. J. Dubova; V. N. Podčajnova; F. M. Semjakin und S. I. Barskaja; A. Gottlieb; I. M. Veselovskaja und V. G. Korickaja; A. R. Bolejn; V. S. Syrokomskij und S. M. Gubel'bank; A. I. Kogan und E. S. Nikitina) . . . 312
Bestimmung von Wismut in Wolframerzen (C. L. Sollenberger und J. Smith; R. C. Sproull und A. O. Gettler) . . . 317
Wolframbestimmung in Wolframerzen (N. Konopik) . . . 317
Colorimetrische Schnellmethode zur Bestimmung geringer Vanadinmengen in Eisenerzen (N. S. Tkačenko und R. M. Petrunina; S. M. Weisberg und A. P. Dawydow) . . . 318
Bestimmung von Molybdän in Böden und Gesteinen (F. N. Ward) . . . 318
Colorimetrische Schnellbestimmung von Nickel in Kopal (I. I. Kaliničenko und O. P. Rudakova) . . . 319
Dimethylanilin (K. S. Heine jr.) . . . 319

Seite
Azofarbstoffe (J. H. Jones und L. S. Harrow) 319
Bestimmung des Schwefeldioxydgehaltes in der Atmosphäre (P. F. Urone und V. E. Boggs; T. N. Kozlyaeva) 381
Wasser, Abwasser (F. J. Mackereth; M. Buljan; A. Krogh; W. S. Wooster und N. W. Rakestaw; H. A. L. Morris und P. K. Grant; A. F. S. Musante) 282
Bestimmung von Nitrit und Nitrat (G. A. Ružikov) 385
Bestimmung der Jodzahlen (M. Atmore und F. Hawke). Mit 3 Textabbildungen 385
Bestimmung des monomeren Formaldehyds neben seinen Polymeren (A. Iliceto; M. Wadano, C. Trogus und K. Hess) 386
Bestimmung des Restkalks in gereinigten Zuckersäften (W. Fivian und M. Moser) 387
Untersuchung der Trocknung von Ölen, Lacken und Harzen (G. Gorbach und H. Bukowiecki) 387
Nachweis und quantitative Bestimmung von pflanzlichen Harzen (Kolophonium und Harzsäureestern (M. H. Swann; Liebermann) 387
Bestimmung von p-Aminoacetanilid in Amidonaphtholrot 6 B (K. S. Heine jr. und Wm. J. Sheppard) 388
Bestimmung von Resorein in Haarfarben (S. H. Newburger und J. H. Jones) 389
Nachweis von „Tweens" (S. H. Newburger; C. B. Shaffer und F. R. Critchfield; J. Oliver und C. Preston) 389
Qualitative Bestimmung von silicoorganischen Verbindungen (A. P. Kreškov und V. A. Bork) 390
Bestimmung von Styrol in Äthylbenzol (N. Hadden und J. A. Perry) . . . 391
Bestimmung von Schwefel in Petroleum-Fraktions-Bestandteilen (S. W. Levine und A. H. Okamoto) 391
Bestimmung von Schwefel in Naphthalin (J. J. Tighe, J. S. McNulty und E. J. Center 392
Bestimmung von freiem Schwefel in Benzin (K. Uhrig und H. Levin; W. F. Faragher und Mitarb.) 393
Genauigkeit der Aschebestimmungen in Mineralölen (L. O. Morgan und S. E. Turner) 393
Bestimmung des n-Pentan- und Benzolunlöslichen in gebrauchten Schmierölen (J. S. Wiberley, R. K. Siegfriedt und L. J. Dipaola) 394
Turbidimetrische Titration von Celluloseacetat (J. Bischoff und V. Desreux; A. Oth) 394
Carboxylgruppengehalt von Cellulose (J. Farrar, S. M. Neale und G. R. Williamson) 394
Bestimmung der Gesamtsäuren in gemischten Celluloseestern (G. Garetto und A. Casarico) 395
Bestimmung der Salpetersäuregruppen in Nitrocellulose (R. Leclerq und J. Mathé) 395
Bestimmung von Gelatine in Papier (M. Abribat, J. Pouradier, J. David und A.-M. Venet) 396
Neue qualitative Reaktion auf Lignin (N. S. Beketovskij) 396
Oxydation von Lignin mit Nitrobenzol und Alkali (J. E. Stone und M. J. Blundell) 396
Ligninbestimmung von Vegetabilien (G. Cotroneo; Norman und Jenkins) . 397
Bestimmung der Aschenbestandteile in Pflanzen (D. Bourdon, J. Cotte und M.-L. Gielfrich) 397
Bestimmung der mineralischen Elemente in Laubblättern (G. Ducet, J. Bats und Dupouy-Bras; Cornfield und Pollard) 398

Seite
Bestimmung von Magnesium in Pflanzengewebe (H. Y. Young und R. F. Gill) 399
Feldmethode zur raschen Bestimmung von Nickel in Pflanzen (L. E. Reichen; R. E. Stevens und H. W. Lakin) 400
Bestimmung von Indium in Beryllium-Verbindungen (G. W. C. Milner) . . 444
Bestimmung kleiner Mengen Eisen in Magnesium und Magnesiumlegierungen (A. Mayer und G. Bradshaw) 445
Bestimmung von Aluminium in Legierungen auf Kupferbasis (G. W. C. Milner und J. Townend; W. J. Bayley) 446
Schnellanalyse von Manganbronze (G. Norwitz) 446
Bestimmung von Bleimengen unter 0,1% in Nichteisen-Legierungen (G. W. C. Milner und J. Townend) 448
Photometrische Bestimmung von Kupfer in Aluminium-Legierungen (E. C. Mills und S. E. Hermon) 449
Bestimmungsverfahren von Bleioxyd in Gegenwart von Blei (R. M. Black) 449
Mikrobestimmung von Chrom in Katgut (H. V. Weiss, V. E. Siler und P. R. Buechler) 450
Gravimetrische, gasometrische und maßanalytische Methoden zur Bestimmung von gebundenem Kohlendioxyd (J. Tinsley, T. G. Taylor und J. H. Moore; H. T. Brown und F. Escombe; W. M. Shaw und W. H. MacIntire) 451
Colorimetrische Phosphorsäurebestimmung (E. Rauterberg und H. Assenberg-Neuhaus) 452
Bestimmung des Phosphorsäuregehalts in pflanzlichem Material und im Boden (J. Th. L. B. Rameau und J. ten Have; N. von Lorenz) 453
Bestimmung von β-Carotin in Pflanzensubstanzen (F. Stitt, E. M. Bickoff, G. F. Bailey, C. R. Thompson und S. Friedländer) 453
Schnellmethode zur Humusbestimmung in Böden (E. R. Graham; E. Rauterberg und H. Sandhoff) 454
Untersuchung der Sulfonierungsprodukte bituminöser Schieferöle (B. Reichert) 455
Schädlingsbekämpfungsmittel (V. I. Vaškov, T. P. Kazakova, N. A. Sazonova und N. D. Suchareva; J. E. Fahey und H. W. Rusk; H. J. Wichmann, W. J. Patterson; P. A. Clifford, A. K. Klein und H. V. Claborn; M. S. Schlechter und H. L. Haller; H. A. Stiff und J. C. Castillo; J. E. Fahey, C. C. Cassil und H. W. Rusk; H. V. Claborn; G. Downing und L. B. Norton; P. A. Clifford; P. A. Giang und S. A. Hall; H. O. Michel; S. A. Hall, J. Wm. Stohlmann III und M. S. Schechter; W. E. Ripper, R. M. Greenslade und G. S. Hartley; D. G. Clarke, H. Baum, E. L. Stanley und W. F. Hester; F. J. Viles; W. K. Lowen; F. A. Gunther; R. C. Blinn, M. J. Kolbezen, J. H. Barkley, W. D. Harris und H. S. Simon; F. A. Gunther und J. H. Barkley; W. E. Bissinger und R. H. Fredenburg; E. Kröller; E. Bremanis und K. G. Bergner) 455

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Bestimmung von Santonin (H. Mitsuhashi; H. J. van Giffen; H. Minlon) . 463
Amperometrische Bestimmung von p-Aminosalicylsäure (A. Liberti) 463
Bestimmung von Phenadoxon (W. H. C. Shaw und J. P. Jefferies) 463
Maßanalytische Bestimmung von Thioharnstoff-Verbindungen (H. Wojahn; H. Wojahn; R. Kitamura) 464
Bestimmung von p-Aminosalicylsäure in Handelspräparaten (F. Pulido-Cuchi und F. Hermandez-Gutiérrez) 465
Streptomycin (D. J. Hiscox; C. V. St. John, D. E. Flick und J. B. Tepe) . 465

Seite

Chemische Schnellbestimmungsmethode des Gesamtpenicillins in Industriekulturen (H. Pénau, G. Hagemann und E. Saïas; J. F. Alcino) 466

Titrimetrische Methode zur Schnellbestimmung der Penicillinase (H. Pénau, I. Philippe und D. Benoist) 467

Bestimmung der Nicotinsäure in pharmazeutischen Präparaten (A. Mueller und S. H. Fox) 468

Namen- und Sachverzeichnis zum 136. Band 469

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Literatur (L. Hallmann) 320

Aus dem Institut für Lebensmittelchemie der Humboldt-Universität Berlin.

Bemerkungen zum Nachweis von Nitrit und zum Nachweis von Nitrat neben Nitrit auf Grund der Flüchtigkeit des Methylnitrits.

Von

Cl. Franzke und K. Romminger*.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 14. März 1952.)

A. Zum Nachweis von Nitrit.

Der Nachweis von Nitrit in der qualitativen Analyse erfolgt im allgemeinen durch Versetzen des schwefelsauren Sodaauszuges mit einer kalt gesättigten Eisen(II)-sulfatlösung. Hierbei entsteht eine Braunfärbung des Reaktionsgemisches nach der Gleichung:

$$NO_2^- + 2\,H^+ + Fe^{++} \rightarrow NO + H_2O + Fe^{+++}$$
$$NO + Fe\,SO_4 \rightarrow [Fe(NO)]\,SO_4.$$

Diese Nachweisreaktion wird bekanntlich u. a. durch die folgenden Anionen gestört:

SCN^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, J^-, S^{--}, $S_2O_3^{--}$, SO_3^{--}, ClO^-.

Die Ausschaltung dieser Komplikationen erfolgt meist durch Anwendung mehr oder weniger umständlicher Methoden, die alle darauf hinauslaufen, die störenden Ionen zu entfernen bzw. unwirksam zu machen. Demgegenüber soll hier eine Arbeitsweise kurz geschildert werden, deren Ziel nicht die Entfernung der störenden Ionen, sondern die Isolierung des Nitrit-Ions zum Zwecke des direkten Nachweises ist. Dies gelingt relativ leicht durch Veresterung der salpetrigen Säure mit Methylalkohol nach W. M. Fischer[1]. Das hierbei entstehende Methylnitrit hat einen Siedepunkt von — 12° C, d. h. es entweicht bei Zimmertemperatur gasförmig. Als Gas kann das Methylnitrit in eine entsprechende Vorlage geleitet werden, wo es mit verdünnter Schwefelsäure verseift wird. Die salpetrige Säure kann dann wie üblich nachgewiesen werden.

Versuchsanordnung (siehe Abb. 1).

Zum Nachweis werden 2 Reagensgläser von 2 cm lichter Weite und etwa 15 cm Länge benutzt. Das Reaktionsgefäß (R) wird mit einem 3fach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch dessen 3 Öffnungen

1. ein bis auf den Boden des Glases reichendes Glasrohr zur Einleitung von Luft,

* Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. K. Täufel für die Anregung dieser Arbeit zu danken.

2. ein mit einem Gemisch von 4 n Schwefelsäure und Methylalkohol (1 + 1) gefüllter Tropftrichter,

3. ein Überleitungsrohr zum Auffanggefäß eingeführt werden.

Das Auffanggefäß (A) wird mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch dessen Öffnungen 1. das bis auf den Boden des Glases reichende, zweckmäßig zu einer groben Capillare ausgezogene, vom Reaktionsgefäß kommende Überleitungsrohr, und 2. ein zur Wasserstrahlpumpe führendes Glasrohr eingeführt werden.

Das Reaktionsgefäß enthält etwa 3 ml der auf Nitrit zu prüfenden Lösung (z. B. den neutralisierten Sodaauszug). Im Auffanggefäß befinden sich etwa 10 ml einer schwefelsauren, kalt gesättigten Eisen(II)-sulfatlösung bzw. einer schwefelsauren Jodzinkstärkelösung. Man saugt mittels einer Wasserstrahlpumpe Luft durch die Apparatur und läßt aus dem Tropftrichter etwa 4 ml des Schwefelsäure-Methylalkohol-Gemisches (1+1) zulaufen. Das im Reaktionsgefäß entstehende Methylnitrit wird durch den Luftstrom in das Auffanggefäß mitgerissen und dort durch die anwesende Schwefelsäure (etwa 2 n) verseift. Die hierbei gebildete salpetrige Säure reagiert sofort mit der Eisen(II)-sulfat- bzw. Jodzinkstärkelösung unter entsprechender Färbung.

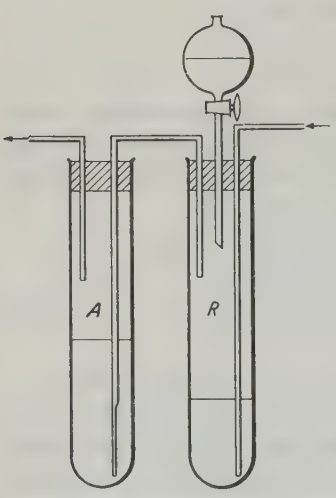


Abb. 1. Apparatur zum Nachweis von Nitrit bzw. Nitrat neben Nitrit.

Beim Durchsaugen von Luft und Verwendung einer schwefelsauren Eisen(II)-sulfatlösung als Reagens verschwindet die Braunfärbung bei ununterbrochenem Luftsog allmählich. Dies ist jedoch nicht der Fall, wenn man Stickstoff an Stelle von Luft verwendet oder eine schwefelsaure Jodzinkstärkelösung als Reagens benutzt.

Versuchsergebnisse.

Bei den durchgeführten Versuchen wurden neben 10 mg Natriumnitrit, gelöst in 1 ml, jeweils 2 ml einer gesättigten Lösung der entsprechenden Kalium- bzw. Natriumsalze der anderen Ionen in das Reaktionsgefäß gegeben. Als Nachweisreagens wurde einmal eine schwefelsaure Eisen(II)-sulfatlösung und zum anderen eine schwefelsaure Jodzinkstärkelösung benutzt.

Die Versuche wurden mit folgenden Ionen durchgeführt:

NO_3^-, Cl^-, J^-, Br^-, CN^-, SCN^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, ClO^-, ClO_3^-, ClO_4^-, $B_4O_7^{--}$, BrO_3^-, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, SO_4^{--}, $C_2O_4^{--}$, $Cr_2O_7^{--}$, MnO_4^-, CH_3COO^-, F^-, S^{--}, PO_4^{3-}.

Während sich bei der Verwendung von Eisen(II)-sulfatlösung als Reagens das Nitrit in jedem Fall einwandfrei nachweisen ließ, traten demgegenüber mit Jodzinkstärkelösung als Nachweisreagens folgende Störungen auf:

Bei Anwesenheit von Bromat in der auf Nitrit zu prüfenden Lösung ist eine Blaufärbung der Jodzinkstärkelösung nicht beweisend für die

Anwesenheit von Nitrit. Das Bromat oxydiert in saurer Lösung den Methylalkohol, wobei es selbst zu Brom reduziert wird. Das von der Luft ins Auffanggefäß mitgerissene Brom bewirkt hierbei die Blaufärbung der Lösung.

Eine analoge Störung tritt bei Anwesenheit von Hypochlorit auf.

In Gegenwart von Sulfit findet bei Verwendung von Jodzinkstärkelösung als Reagens nach einer anfänglichen Blaufärbung eine rasche Entfärbung statt, die auf die Reduktion des Jods durch Schwefeldioxyd zurückzuführen sein dürfte.

Die gleiche Störung wie bei Sulfit tritt auch bei Anwesenheit von Thiosulfat in der auf Nitrit zu prüfenden Lösung infolge Zersetzung der Thioschwefelsäure auf.

Diese Störungen für die vier oben genannten Fälle lassen sich jedoch durch Anwendung einer Eisen(II)-sulfatlösung als Reagens umgehen.

Tabelle 1. *Die Empfindlichkeit der Reaktionen.*

Reagens	durchgeleitetes Gas	Schichtdicke	nachweisbar in 3 ml Lösung	Konzentrat. (Mol/l)
5 ml kalt ges. Eisen(II)-sulfatlösung + 5 ml 2 n Schwefelsäure	Luft	2 cm	1 mg $NaNO_2$	$5 \cdot 10^{-3}$
	Stickstoff	2 cm	0,3 mg $NaNO_2$	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$
5 ml Jodzinkstärkelösung + 5 ml 2 n Schwefelsäure	Luft	2 cm	0,03 mg $NaNO_2$	$0{,}18 \cdot 10^{-3}$
	Stickstoff	2 cm	0,008 mg $NaNO_2$	$0{,}6 \cdot 10^{-4}$

Aus der Tab. 1 geht hervor, daß die Empfindlichkeit des Nachweises bei Verwendung von Stickstoff an Stelle von Luft gesteigert wird. Das empfindlichere Reagens ist Jodzinkstärkelösung. Dennoch dürfte der Verwendung einer Eisen(II)-sulfatlösung als Reagens der Vorzug zu geben sein, da hierbei, wie erwähnt, im Gegensatz zu Jodzinkstärkelösung keinerlei Störungen auftreten und diese Lösung somit das spezifischere Reagens darstellt. Es besteht durchaus die Möglichkeit, auf colorimetrischem Wege diese Methode halbquantitativ auszugestalten. Der qualitative und auch quantitative Nachweis von Nitrat neben Nitrit hat u. a. für die Lebensmittelchemie (Pökelsalz, Trinkwasser) eine große praktische Bedeutung[2].

B. Zum Nachweis von Nitrat neben Nitrit.

Der Nachweis des Nitrat-Ions neben dem Nitrit-Ion setzt im allgemeinen eine restlose Entfernung des Letztgenannten voraus. Diese Entfernung gestaltet sich auf Grund der großen Flüchtigkeit des Methylnitrits sehr einfach:

Man versetzt die auf Nitrat zu prüfende, Nitrit enthaltende Lösung mit einer Mischung aus gleichen Teilen Methylalkohol und 4 n Schwefelsäure und kocht einmal kurz auf. Hierbei entweicht das Nitrit quantitativ als Methylnitrit, und in der zurückbleibenden Lösung kann das Nitrat wie bekannt nachgewiesen werden.

Zusammenfassend kann an Hand der ausgeführten Versuche gesagt werden, daß

1. die Abtrennung des Nitrit-Ions als Methylnitrit zum Zwecke des Nachweises leicht und ohne wesentliche Störungen gelingt;

2. die Eisen(II)-sulfatlösung bei geringerer Empfindlichkeit im Vergleich zur Jodzinkstärkelösung als das spezifischere Reagens auf Nitrit anzusprechen ist;

3. bei gleichzeitiger Anwesenheit von Nitrat und Nitrit nach Entfernung des Letztgenannten als Methylnitrit dem Nachweis von Nitrat nichts im Wege steht.

Literatur.

[1] Fischer, W. M.: Z. physik. Chem. **65**, 61 (1908). — Fischer, W. M., u. N. Steinbach: Z. anorg. Chem. **78**, 134 (1912). — Fischer, W. M., u. A. Schmidt: Chem. Ber. **57**, 693 (1924); Z. anorg. Chem. **179**, 332 (1929). — [2] Meisenheimer, J., u. F. Hein: Chem. Ber. **38**, 384 (1905). — Peltzer, J.: Chem. Ztg. **56**, 383 (1932); Deutsche Lebensmittelrundschau **1938**, 93.

Dr. Cl. Franzke, Berlin-Reinickendorf-West, General Barby-Straße 9.

Über die Einsatzfähigkeit einiger Methoden zur Bestimmung der Phosphorsäure in Wasser und wäßrigen Lösungen.

Von

Alwin Schleicher und Josef Bochem.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 6. März 1952.)

Unter der Einsatzfähigkeit analytischer Methoden versteht man bei einem ganz bestimmten, zumeist durch eine genaue Arbeitsvorschrift festgelegten Verfahren sowohl seine Verwendungsfähigkeit bei Gegenwart störender, dritter Bestandteile, als auch den Konzentrationsbereich, innerhalb dessen es durchführbar ist und nicht zuletzt den mit ihm verbundenen Zeitaufwand.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Reihe bekannter Methoden der Phosphorsäurebestimmung in Wasser und wäßrigen Lösungen, wie sie z. B. in Dampfkraftwerken anfallen, auf ihre Einsatzfähigkeit im obigen Sinne geprüft. Im besonderen wurde versucht, die Eigenschaften der Methoden in vergleichbaren Zahlenwerten auszudrücken*.

* Die Versuche wurden in den Betriebslaboratorien der Rheinischen Elektrizitätswerke im Braunkohlenrevier A.-G., Kraftwerk Fortuna der Brikettfabrik der Rheinischen A.-G. für Braunkohlenbergbau und Brikettfabrikation, Abt. Fortuna-Nord, durchgeführt. Siehe auch Dissertation J. Bochem, Aachen 1951.

Sieht man dabei zunächst von einer Ordnung nach den störenden Bestandteilen ab, aus deren Mannigfaltigkeit die der vorgeschlagenen Methoden hervorgeht, so gehören zu ihnen neben dem allgemein gebräuchlichen Begriff der *Genauigkeit* derjenige des *Einsatzbereiches*, d. h. des Konzentrationsbereiches, innerhalb welchem das Verfahren ohne wesentliche Änderung der erzielbaren oder angestrebten Genauigkeit durchführbar ist. Diese Faktoren der Genauigkeit, des Zeitbedarfs und der eingesetzten Menge lassen sich zu zwei Einzelwerten zusammenfassen, nämlich dem der geleisteten Arbeit und der Leistung selbst, und zwar für jeden einzelnen Fall einer Bestimmung, wie aber auch zu den maximalen Werten von Arbeit und Leistung, die mit der angewandten Methode zu erreichen sind. Auf diese Weise erhält man Vergleichswerte, welche eine Abschätzung der Verfahren unter sich ermöglichen.

Die Arbeit[1a] ergibt sich aus der erfaßten Menge, etwa der Auswaage, und dem während des Abscheidungsvorganges erzielten Konzentrationsgefälle; die Leistung, also die in der Zeiteinheit geleistete Arbeit, folgt aus dieser und der Dauer der Bestimmung. Die Arbeit entspricht dem thermodynamischen Begriff der maximalen Arbeit in ihren elektrischen Größen, also $A_{max} = n \cdot F \cdot E$, worin n die elektrochemische Wertigkeit bedeutet, $F = 96490$ Coulomb ist und E dem Konzentrations- bzw. Potentialgefälle entspricht.

Dividiert man also einerseits die Auswaagemenge einer Phosphorsäurefällung bzw. die aus dieser errechenbare Menge an erfaßtem PO_4 durch das elektrochemische Äquivalent derselben, so erhält man die der erfaßten Menge entsprechende Anzahl Coulombs. Führt man anderseits das erreichte Konzentrationsgefälle in seinen negativen Logarithmus über, multipliziert es mit den zugehörigen Konstanten, um Spannungswerte zu erhalten, so ergibt das Produkt dieser drei Faktoren die geleistete *nutzbare Arbeit* A_n in Volt-Coulomb bzw. Joule. Dividiert man diese durch den Gesamtzeitverbrauch — in Sekunden — so ergibt sich die *nutzbare Leistung* L in Volt-Ampere bzw. Watt. Es ist also:

1) $$A_n = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \frac{\text{mg}}{\text{el. Aeq.}} \cdot \log \frac{c_A}{c_E} J \text{ und } L_n = \frac{A_n}{t} W,$$

worin A_n die nutzbare Arbeit, L_n die nutzbare Leistung, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, n die elektrochemische Wertigkeit, $F = 96490$ Coulombs, c_A die Anfangskonzentration und c_E die Endkonzentration bezeichnen.

Diese Formel vereinfacht sich nach Einsetzen der Werte für die Konstanten, einer Temperatur von 20° C und einem Molekulargewicht für PO_4 von 94,98 zu:

2) $$A_n = 59{,}07 \cdot \text{mg} \cdot 10^{-3} \cdot \log \frac{c_A}{c_E} J,$$

worin c_A der Konzentration an eingesetztem mg PO_4 entspricht.

Die Bestimmung des Konzentrationsgefälles setzt die Kenntnis der *Endkonzentration* c_E voraus. Sie wird auf besonderem Wege, gültig für alle Bestimmungen nach dem vorliegendenVerfahren ermittelt. Hat man z. B. Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat gefällt, so filtriert man ab, wäscht aus, dickt die erhaltene Flüssigkeit ein und bestimmt in ihr die noch vorhandene Menge PO_4 nach einem empfindlicheren Verfahren als das der Fällung. Hierzu bieten sich die colorimetrischen Methoden, besonders die nach Splittgerber (siehe S. 15) an. Der PO_4-Wert, bezogen auf das Flüssigkeitsvolumen am Ende der Fällung, entspricht c_E.

Die Differenz log c_A—log c_E nennen wir im folgenden die *Reichweite* des Verfahrens und bezeichnen mit der *Triebkraft* desselben das Produkt jener mit dem ersten Faktor der Gleichung 1); sie ist ein Spannungswert.

Zur Ermittlung der *nutzbaren Leistung* L_n ist der Arbeitswert durch die Zeitdauer — in Sekunden — zu dividieren. Als solche kommt der Gesamtzeitverbrauch vom Beginn der Fällung bis zum Moment der Ablesung des Endwertes in Betracht. Die eigentliche Fällungsdauer genügt hier nicht, da sonst der Vorteil der colorimetrischen Methoden nicht zum Ausdruck käme. Im praktischen Betrieb kann man notwendige Wartezeiten durch den Beginn einer zweiten Fällung — Parallelbestimmung — ausnützen, und schließlich kommt es vor, daß in der Gesamtdauer von 8 Arbeitsstunden zwei neue Bestimmungen begonnen werden können. Somit unterscheiden wir eine einfache Dauer t, eine Paralleldauer t_p und eine durchschnittliche Dauer t_d in Minuten.

Die auf diese Weise ermittelbaren Werte von Arbeit und Leistung sind maximale Werte, da sie voraussetzen, daß außer der Unvollständigkeit des Fällungsvorganges keine weiteren Fehler begangen werden. Multipliziert man daher diese Werte mit einem *Genauigkeitsfaktor*, der auf empirischem Wege ermittelt wird, so kommt man zu den Werten der praktisch *genutzten Arbeit* A_g und *Leistung* L_g. Diesen Faktor ermittelt man aus dem durchschnittlichen Fehler F_D, indem man diesen von 100 abzieht und durch 100 dividiert. Wir haben ihn mit Γ bezeichnet.

3) $$\Gamma = \frac{100 - F_D}{100}.$$

Arbeitet also ein Verfahren mit einem durchschnittlichen Fehler von 2%, so beträgt $\Gamma = 0{,}9980$. Der durchschnittliche Fehler schwankt zwischen Über- und Unterwerten; für die Berechnung des Genauigkeitsfaktors kommt aber nur ein positiver Wert in Betracht, da die aus der vorhandenen Energie gewonnene Arbeit gemäß dem zweiten Hauptsatz der Energie niemals gleich oder größer sein kann.

Zwischen der *genutzten* Arbeit und Leistung und der *nutzbaren* Arbeit und Leistung besteht die Beziehung:

4) $$A_g = A_n \cdot \Gamma \text{ und } L_g = L_n \cdot \Gamma.$$

In den folgenden mit den Nummern 1—9 bezeichneten Verfahren werden die auf diese Weise gefundenen und berechneten Werte angegeben, nur in zwei Fällen wird die Berechnung ausführlich aufgezeigt.

Einige der Verfahren wurden von uns modifiziert, doch sind die in Seite 16, Tab. 3 zusammengestellten Ergebnisse jeweils nur die besseren.

1. Gravimetrische Bestimmung der Phosphorsäure nach B. SCHMITZ[2].

Zur Feststellung des Konzentrationsbereiches, innerhalb dessen noch zuverlässige Analysenwerte zu erhalten sind, wurden verschieden große Mengen sekundäres Natriumphosphat eingewogen und nach der gegebenen Vorschrift analysiert. An Stelle von geringen Einwaagen wurden bestimmte Mengen einer bekannten Phosphatlösung verwendet.

Das Endvolumen betrug bei allen Bestimmungen 125 ml, also 105 ml vor Zugabe des konzentrierten Ammoniaks.

Zur Bestimmung der *Endkonzentration* wurden Filtrat und Waschflüssigkeit vereint und auf etwa 50 ml eingedickt. Der Gehalt an Phosphat-Ion wurde nach dem S. 14, Nr. 8 besprochenen „Natriumacetatverfahren" colorimetrisch bestimmt. Um die Löslichkeit in der Waschflüssigkeit zu berücksichtigen, wurde das Volumen zu 125 ml (= Endvolumen) angenommen.

Tab. 1 gibt die gefundenen Werte.

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nr.	Einw.	$g\ PO_4$ 125 ml	$c \cdot 10^6$	p_{PO_4}	$Mg_2P_2O_7$	$g\ PO_4$	Fehl. mg PO_4	Fehl. % PO_4
1	2,4541	1,3092	11 035	0,96	1,5404	1,3145	5,3	0,40
2	2,0420	1,0896	9 180	1,04	1,2862	1,0976	8,0	0,73
3	1,4881	0,9860	8 320	1,18	1,1519	0,9830	— 3,0	— 0,32
4	1,6516	0,8812	7 405	1,13	1,0364	0,8844	3,2	0,36
5	1,0048	0,5361	4 510	1,35	0,6326	0,5342	— 1,9	— 0,35
6	0,2520	0,1335	1 132	1,95	0,1565	0,1335	0,0	0,00
7	0,2332	0,1244	1 040	1,98	0,1468	0,1253	0,9	0,72
8	0,1260	0,0672	566	2,25	0,0785	0,0670	— 0,2	— 0,30
9	0,0630	0,0336	280,8	2,55	0,0394	0,0336	0,0	0,00
10	0,0158	0,0084	70,8	3,15	0,0097	0,00828	— 0,12	— 1,43
11	0,0126	0,00667	56,3	3,25	0,0078	0,00665	— 0,02	— 0,30
12	0,0050	0,00267	22,5	3,65	0,0027	0,00230	— 0,37	— 14,20
13	0,0025	0,001333	11,24	3,92	0,0013	0,0011	— 0,23	— 17,30
14	c_E		0,737	5,13				

Durchschnittlicher Fehler (Nrn. 1—11) $F_D = \pm 0{,}46$; Genauigkeitsfaktor $\Gamma = 0{,}9954$.

$t = 110, t_p = 55, t_d = 35$ min. Einsatzbereich: 0,96—3,25 p_{PO_4}, Reichweite: — (0,96) — 5,13 = 4,17 · p_{PO_4}.

Aus diesen Zahlen, eingesetzt in 2), 3) und 4) folgen: $A_n = 322450$ mJ, $L_n = 48{,}9$ mW, $L_{np} = 95{,}97$ mW und $L_{nd} = 149{,}3$ mW, ferner $A_g = 320960$ mJ, $L_g = 48{,}7$, $L_{gp} = 95{,}5$ und $L_{gd} = 148{,}6$. Diese Werte gelten für den Versuch Nr. 1, sie sind also Maximalwerte.

Bewertung des Verfahrens.

Kieselsäure, sowie alle Metalle außer den Alkalien, Magnesium und geringen Mengen Calcium stören. Wegen dieses Umstandes und wegen der verhältnismäßig geringen Leistungswerte bzw. des großen Zeitbedarfs scheidet diese Methode zur Überwachung des Dampfkraftbetriebes aus. Wegen der hohen Reichweite von maximal 4,17 und wegen des hohen Genauigkeitsfaktors kann sie jedoch zur Bestimmung des Phosphatgehaltes in zu verwendendem Trinatriumphosphat nützlich sein.

2. Das Citratverfahren[3].

Bei diesem wird die Mitfällung von Eisen und Aluminium durch einen Zusatz von Citronensäure verhindert. Es eignet sich für calciumhaltige Proben. Der Niederschlag nimmt etwas Eisen und Aluminium auf, dafür geht aber etwas Magnesiumammoniumphosphat in Lösung. Man läßt den erhaltenen Niederschlag über Nacht stehen (t), kann aber durch Anwendung eines Rührwerks die Wartezeit auf eine halbe Stunde verringern (t').

Die Dauerwerte sind:

$$\begin{array}{llll} t & = 1280 & t' & = 120 \text{ min} \\ t_p & = 640 & t_p' & = 60 \text{ min} \\ t_d & = 35 & t_d' & = 35 \text{ min} \end{array}$$

t_d gilt nur, wenn die 8stündige Arbeitszeit auf zwei Tage verteilt wird, andernfalls ist der Zeitbedarf größer.

Eisen führt bis zum 10fachen Gewichtsüberschuß keine Verfälschung der Resultate herbei, Kieselsäure gibt bei gewichtsgleicher Menge einen Fehler von +30 bis 50%. Die Endkonzentration wurde nach der Methode von Splittgerber (siehe S. 15, Nr. 9) im Mittel zu 5,06 festgestellt.

Der Einsatzbereich erstreckt sich von 1,85—3,15, die Reichweite beträgt: $-1{,}85—5{,}06 = 3{,}21\ p_{PO_4}$. Der durchschnittliche Fehler beläuft sich auf 0,65%, entsprechend einem Genauigkeitsfaktor von 0,9935. $A_{g\,max.} = 50370$ mJ, $L_{gd\,max} = 20{,}86$ mW.

Bewertung.

Der Vorteil des Verfahrens seiner Durchführbarkeit bei Anwesenheit von Eisen und Aluminium wird durch einen etwas geringeren Genauigkeitsfaktor und geringere maximale Reichweite bzw. Triebkraft erkauft. Es kann zur Untersuchung von Ablagerungen im Kessel nach Entfernung der Kieselsäure von Nutzen sein. Für diesen Zweck hält sich der Zeitaufwand bei Benutzung eines maschinellen Rührwerks in erträglichen

Grenzen. Für laufende Überwachung von Wässern kommt es wegen des verhältnismäßig hohen Zeitaufwandes nicht in Frage.

3. Das Verfahren nach Woy *über das Ammoniumphosphormolybdat*[2].

Dies Verfahren ist immer anwendbar, wenn die Phosphorsäure als Orthophosphorsäure vorliegt, auch bei Gegenwart beliebiger Metalle. Die Lösung darf aber keine Kieselsäure, keine organischen Substanzen und nur wenig Chloride enthalten. Der ersterhaltene Niederschlag ist durch Metalle und Erdalkalimetalle verunreinigt und wird durch Umfällen rein erhalten. Man läßt ihn vor dem Umfällen eine Viertelstunde stehen. In dem wiedergelösten Niederschlag bestimmt man die Phosphorsäure nach Schmitz (siehe [1]).

Die Dauerwerte sind: $t = 160$, $t_p = 80$ und $t_d = 48$ min. Die Endkonzentration wurde nach Eindampfen und Verglühen der Ammonsalze nach Splittgerber (siehe S. 15) bestimmt. Sie betrug im Mittel 4,49 p_{PO_4}. Der Einsatzbereich erstreckt sich von 2,06—3,28, die Reichweite ist — (2,06—4,49) = 2,43 p_{PO_4} und der Genauigkeitsfaktor = 0,9822. $A_{g\,max} = 19610$ mJ, $L_{gd\,max} = 6{,}8$ mW.

Bewertung.

Das Verfahren hat einen höheren Zeitaufwand und einen kleineren Einsatzbereich als die beiden ersten Verfahren, auch die Genauigkeit ist kleiner. Mit diesen Einschränkungen werden seine sonstigen Vorteile eingelöst.

4. Alkalimetrische Phosphatbestimmung nach Töller[4].

Dies Verfahren zur Phosphatbestimmung in Kesselwasser wurde von A. Splittgerber und Simmich[5] mit dem Wunsch entwickelt, das zeitweise schwierig zu beschaffende Ammoniummolybdat durch Fällen der Phosphorsäure als Silberphosphat zu umgehen.

Die hierbei gebildete freie Säure wird titrimetrisch bestimmt und mit ihr die gleichzeitig vorliegende Lauge bzw. Soda ebenfalls ermittelt. Chlor-Ionen stören in Mengen von 200 mg nicht, größere Mengen Kieselsäure beeinträchtigen den Umschlag des Methylrotindicators.

Die Dauer der Bestimmung beträgt 3, bei Anwesenheit von Carbonat, nach Auskochen der Kohlensäure, 15 und im Parallel- und Durchschnittswert 5 min. Die *Endkonzentration* wurde im Filtrat der Silberfällung nach Austausch des Silbers gegen Wasserstoff durch ein Basenaustauschfilter nach Splittgerber ermittelt. Sie beträgt 5,83 p_{PO_4}.

Der Einsatzbereich umfaßt die Konzentrationen von 3,98—2,50, die Reichweite hat den Wert von 5,83—2,50 = 3,33 p_{PO_4}. Der Genauigkeitsfaktor ist 0,9788. Die *Anfangskonzentration* ist nach oben begrenzt mit der Erkennung des Farbumschlags bei der Säuretitration infolge des

vorhandenen Silberphosphatniederschlages. Es wurde auch Bromkresolpurpur mit dem gleichen Erfolg verwendet, doch ist alsdann die Genauigkeit etwas geringer.

Bewertung.

Die maximale analytisch genutzte Arbeit ist größer als die des folgenden, mikrochemischen Verfahrens, aber kleiner als die der vorhergehenden drei Verfahren. Dagegen ist der Zeitbedarf bedeutend geringer. Diese Methode dürfte sich also zur Überwachung des Phosphatgehaltes im Kesselwasser, besonders wegen der Unempfindlichkeit gegen Störung durch Kieselsäure, bewähren. Stellt man an die Genauigkeit geringere Anforderungen, wie das für den vorgenannten Zweck statthaft ist, so kann man noch Phosphatgehalte bis herunter zu 1 mg/L bestimmen.

$A_{g\,max} = 1053$ mJ, $L_{gd\,max} = 3{,}86$ mW (bei Anwesenheit von Carbonat).

5. *Mikrochemische Phosphorsäurebestimmung über Ammoniummolybdänphosphat.*

Auch dieses Verfahren ist wie das Woysche (Nr. 3) bei Anwesenheit beliebiger Metalle zu verwenden. Kieselsäure muß vorher entfernt werden. Die Phosphorsäure wird wie oben gefällt, durch überschüssige Natronlauge werden Trinatriumphosphat, Natriummolybdat, Natriumnitrat und Ammoniak gebildet. Letzteres wird durch Kochen vertrieben, die Natriumsalze werden durch Salzsäure in die entsprechenden Säuren übergeführt, und dann wird mit Natronlauge bis zur zweibasischen Stufe der Phosphorsäure ($p_H = 10$) neutralisiert. Die zugesetzten Mengen an Salzsäure und Natronlauge werden gemessen. Für die Einzelbestimmung wird eine Dauer von 140 min berechnet, wegen der zweistündigen Wartezeit kann man während eines Arbeitstages etwa 20 Bestimmungen durchführen.

$t = 140$, $t_p = 90$ und $t_d = 25$ min.

Eine Störung durch Eisen konnte durch Erhöhung der Ammoniummolybdatmenge auf das dreifache der normalen, selbst bei 200fachem Gewichtsüberschuß vermieden werden. Die *Endkonzentration* wurde nach Splittgerber colorimetrisch im Mittel zu 5,00 p_{PO_4} festgestellt.

Der Einsatzbereich erstreckt sich von 3,25—4,52, die Reichweite errechnet sich aus 3,25 und 5,00 zu 1,75 p_{PO_4}. Der Genauigkeitsfaktor beträgt 0,9735.

$A_{g\,max} = 152{,}0$ mJ. $L_{gd\,max} = 0{,}100$ mW.

Bewertung.

Mit Rücksicht auf den Einsatzbereich ist die Bezeichnung als Mikroverfahren berechtigt. Dieser Bereich beginnt unterhalb derjenigen der ersten drei Verfahren. Im übrigen sind Triebkraft (Reichweite) und

Genauigkeit geringer. In Anbetracht des geringen Zeitaufwandes dürfte es im Serienbetrieb im allgemeinen befriedigende Werte liefern. Im Dampfkraftbetrieb käme das Verfahren auf Grund seiner Eigenart für Untersuchungen von Kesselablagerungen, Kesselstein und dergleichen in Frage.

Die colorimetrischen Methoden.

Bei den nun folgenden colorimetrischen Verfahren besteht die Möglichkeit der Berücksichtigung des „colorimetrischen Fehlers". Er wurde nach den Angaben von A. RINGBOM[6] ermittelt.

Der Fehler bei colorimetrischen Methoden ist im wesentlichen abhängig

1. vom Meß- und Wägefehler bei der Herrichtung der Untersuchungslösung,
2. vom chemischen Verlauf der Reaktion,
3. vom Verhalten der Farblösung gegenüber dem LAMBERT-BEERschen Gesetz,
4. von der Konstanz der Lichtintensität und spektralen Zusammensetzung des Lichtes und
5. vom Fehler bei Messung der Absorption bzw. Extinktion.

Dieser letztere Fehler entspricht dem genannten „colorimetrischen Fehler". Neben ihm wurde aber auch der Gesamtfehler — er möge hier als der „stöchiometrische Fehler" bezeichnet werden — wie in den früheren Versuchen ermittelt, und es wurde dieser der Berechnung von Arbeit und Leistung zugrunde gelegt. Man gewinnt also durch den Vergleich beider miteinander einen Einblick in die Größe der unter 1—4 aufgeführten Fehler. Hierauf wird gelegentlich verwiesen. Es darf aber nicht unberücksichtigt gelassen werden, daß zu unseren Versuchen ausschließlich das LANGEsche Colorimeter verwendet wurde, so daß unsere Messungen nicht ohne weiteres auf die mit anderen Instrumenten erzielbaren Genauigkeiten übertragen werden dürfen. Im übrigen sei auf die Berechnungen im Einzelnen verwiesen. Der Wert der *Endkonzentration* entspricht nach einem Vorschlag von A. SCHLEICHER[1b] demjenigen der Nachweisempfindlichkeit.

6. Colorimetrische Phosphorsäurebestimmung nach KORTÜM[7].

G. KORTÜM, M. KORTÜM-SEILER und B. FINKH verwenden die Bildung beständiger Eisen(III)-salicylat-Komplexe und deren Behinderung durch Phosphorsäure zu deren colorimetrischer Bestimmung. Die auftretende violette Färbung erleidet beim Vorliegen doppelt äquivalenter Menge an Phosphorsäure — bezogen auf Eisen(III) — eine etwa 50%ige Minderung. Gleichzeitig vorliegende gefärbte Verbindungen mindern ebenfalls. Bei $p_H = 2{,}7$ erscheint ein Maximum der Farbintensität, jedoch stellt

sich das Gleichgewicht erst nach Tagen ein; in stark saurer Lösung verblaßt die Lösung vollständig. Der günstigste p_H-Wert ist 2. Hier ist bei geringerer Empfindlichkeit die Einstellung eine momentane. Gleichzeitig anwesende Salze stören ebenfalls; so tritt bei 100fachem Überschuß an Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid, Kaliumchlorat und Kaliumnitrat ein Fehler von 6% auf, bei 10fachem Überschuß bleibt er unter 1%. Dagegen verursacht ein 10facher Überschuß an Kaliumsulfat schon einen Fehler von + 16%. Natriumsilicat führt bei 10fachem Überschuß — bezogen auf $4 \cdot 10^{-4}$ Mol/L — zu einem Fehler von etwa 5%. Ein Gewichtsüberschuß von SiO_2 gegen PO_4 von 4 bzw. 20 führt zu einem Fehler von 8 bzw. 20%. Sind Eisensalze im Überschuß vorhanden, so müssen diese zuvor entfernt werden.

Die genannten Autoren arbeiten mit dem lichtelektrischen Spektralphotometer von Kortüm-Bühler. Die Lösung wurde hier mit Phenolphthalein auf farblos eingestellt und mit 1,5 ml n/10 Salzsäure versetzt. Die folgende Tabelle gibt die beobachteten Werte.

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nr.	mg PO_4 in 100 ml	$c \cdot 10^7$	p_{PO_4}	A	E	ΔE	A eff.	$c/\Delta E \cdot 10^7$	% Fehler Parall.-Best.
1	0,00	0		66,2	0,472		—	—	
2	0,095	100	5,00	66,0	0,469	0,003	0,7	33 300	
3	0,190	200	4,69	55,5	0,462	0,010	2,2	20 000	10,0
4	0,190			65,4	0,461	0,011	2,5	18 160	
5	0,570	600	4,22	62,5	0,427	0,045	9,7	13 330	+ 2,4
6	0,570			62,6	0,428	0,044	9,5	13 630	
7	1,14	1200	3,92	57,7	0,373	0,099	20,4	12 120	
8	1,90	2000	3,69	51,7	0,316	0,156	30,2	12 810	+ 1,30
9	1,90			51,5	0,314	0,158	30,5	12 640	
10	1,90			51,6	0,315	0,157	30,3	12 730	— 0,70
11	2,85	3000	3,52	44,9	0,260	0,212	38,6	14 150	— 0,60
12	2,85			45,2	0,261	0,211	38,4	14 240	
13	3,80	4000	3,40	40,0	0,222	0,250	43,77	16 000	— 0,60
14	3,80			40,3	0,223	0,249	43,64	16 100	

Einsatzbereich: 3,40—4,22; Reichweite — (3,40—5,00) = 1,60 p_{PO_4}; $F_D = \pm 1{,}24\%$, $\Gamma = 0{,}9876$.

Im Bereich der Versuche Nr. 5—14 ist der Faktor $f = c/\Delta E$ annähernd konstant. ΔE folgt aus dem E-Wert des phosphatfreien Versuchs (Nr. 1) und den E-Werten der übrigen Versuche (Nr. 5—14).

Die Werte für A *eff.* folgen gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz aus den ΔE-Werten, der Absorptionsbereich a ergibt sich aus den A *eff.*-Werten von Versuch Nr. 5—14 zu 9,7—43,7 = 34,0. Aus ihnen folgt der

durchschnittliche colorimetrische Meßfehler für 0,3% Lichtabsorption $F_{D\,\mathrm{col}}$ gemäß

$$F_{D\,\mathrm{col}} = \frac{69{,}09\ (\log \Delta E_5 - \log \Delta E_{14}}{a}.$$

Er beträgt $\pm$ 1,51. Der zugehörige Genauigkeitsfaktor Γ_{col}: 0,9849. Die Arbeitswerte sind danach:

$$A_n = 359{,}1;\ A_g = 354{,}7\ \mathrm{mJ}\ \text{und, da}\ t = t_p = t_d = 4\ \text{Minuten,}$$
$$\text{sind}\ L_{n\,(p,\,d)} = 1{,}49\ \text{und}\ L_{g(p,\,d)} = 1{,}48\ \mathrm{mW}.$$

Bewertung.

Wegen der hohen Lage des Einsatzbereiches ist die analytisch genutzte Arbeit sehr hoch im Vergleich zu den folgenden colorimetrischen Verfahren, besonders groß ist die genutzte Leistung.

Die hohe Störanfälligkeit durch Sulfat-Ionen und die geringe Empfindlichkeit gegenüber Phosphat-Ionen läßt die Verwendung des Verfahrens für die Phosphatbestimmung im Kesselwasser als ungeeignet erscheinen.

Es kann nützlich sein als Ergänzung zu den Fällungsmethoden. Nach Durchführung einer Vorprobe kann die Bestimmung dann im günstigsten Konzentrationsbereich wiederholt werden.

Die folgenden colorimetrischen Verfahren greifen auf das gelbe Phosphatmolybdat-Ion zurück und führen es durch Verwendung verschiedener Reduktionsmittel in Molybdänblau über, dessen Farbtiefe gemessen wird.

7. Die colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure nach M. Zimmermann[8].

Bei diesem Verfahren dient Hydrochinon als Reduktionsmittel. Die Methode wurde am Pulfrisch-Photometer erarbeitet, hier aber auf das Langesche umgestellt. Es wurde stets gegen eine Blindprobe gemessen, um Störungen durch Verunreinigungen der Reagenzien auszuschalten. Die Farbintensität ist erst nach 5—10 min konstant, später nimmt sie ab. Der Zeitaufwand beträgt: $t = 20$, $t_p = t_d = 12$ min.

Der Einsatz reicht von 5,37—4,28 ohne und von 5,37—3,98 p_{PO_4} mit Eichkurve. Die Reichweite ist $1{,}70\ p_{PO} \cdot \Gamma = 0{,}9905$, $\Gamma_{\mathrm{col}} - 0{,}9981$. $A_{g\,\max} = 49{,}4$ mJ, $L_{gd\,\max} = 0{,}0687$ mW.

Bewertung.

Die Empfindlichkeit der Methode ist bedeutend geringer als die von Nr. 9. Die Leistung ist bei Serienbestimmungen kaum größer als bei der Einzelbestimmung wegen der Nachdunklung im Colorimeter. Die saure Hydrochinonlösung und die notwendige alkalische Sulfit-Carbonatlösung sind nicht sehr beständig. Wegen der hohen Störanfälligkeit darf das Verhältnis $SiO_2 : PO_4$ höchstens 3 : 1 betragen.

Zimmermann hat später[9] Metol als Reduktionsmittel empfohlen; ein Zusatz von Citronensäure behebt die Störung durch Kieselsäure. Bei einem etwa 40fachen Überschuß an SiO_2 beträgt der Fehler etwa 5%. Bei einem 300fachen Überschuß an Chlor- bzw. Sulfat-Ionen liegt, bei einer Wartezeit von 40 min, der Fehler unter 1%.

Einsatzbereich: 5,62—3,96, Reichweite — (3,96—6,02) p_{PO_4}.
$\Gamma = 0{,}9910$, $\Gamma_{col} = 0{,}9865$. $t = 40$, $t_d = 5$ min.
$A_{g\,max} = 143{,}0$ mJ, $L_{gd\,max} = 0{,}480$ mW.

Bewertung.

Die geänderte Methode weist gegenüber der älteren bedeutende Vorteile auf: Genauigkeitsfaktor, Einsatzbereich und Reichweite sind größer. Der Zeitbedarf für die Einzelbestimmung ist zwar doppelt so groß wie bei dem Hydrochinonverfahren, jedoch beträgt er bei Serienbestimmungen nur die Hälfte. Dies ist auf den Fortfall der Belichtung im Colorimeter zurückzuführen. Ferner ist die bedeutend geringere Störanfälligkeit durch Kieselsäure hervorzuheben.

8. Die colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure nach G. Hedrich[10].

Dies Verfahren greift auf ein solches von K. C. Scheel[11] zurück, welches das Nachdunkeln der mit Metol in schwefelsaurer Lösung erhaltenen Molybdänblaulösung durch Zusatz einer der vorhandenen Schwefelsäure äquivalenten Menge Natriumacetat zum Stillstand bringt. Da die erzielten Blaufärbungen tagelang beständig sind, kann mit Standards für die Bestimmungen während zweier Tage gearbeitet werden. Durch Vergleich mit Probelösungen können 0,01—0,8 mg P_2O_5/L festgestellt werden.

Das Verfahren wurde für das Arbeiten mit dem Langeschen Colorimeter geändert. Es genügt eine Wartezeit von 15 min, und selbst nach 50 min im Colorimeter und einer Wartezeit von 3½ Std am Tageslicht ist die Färbung beständig. Dies ist für Serienbestimmungen wichtig.

Die Nachweisempfindlichkeit beträgt 100/10 ml/μg, $\Gamma = 0{,}9890$, $\Gamma_{col} = 0{,}9835$. Der Einsatzbereich erstreckt sich von 5,74—4,04, die Reichweite: — (4,04—6,04) p_{PO_4}. $t = 20$, $t_p = t_d = 4$ min.
$A_{g\,max} = 145{,}5$ mJ, $L_{gp\,max} = 0{,}606$ mW.

Bewertung.

Reichweite und Einsatzbereich sind größer als bei dem neueren Verfahren von Zimmermann. Bemerkenswert ist die 10fach größere Leistung als bei dem älteren Verfahren des Genannten. Dies ist auf die hohe Farbbeständigkeit zurückzuführen. Das Verfahren wird in etwa gleichem Maße durch Kieselsäure gestört wie jenes. Es eignet sich gut für Serienbestimmung von Phosphat in kieselsäurearmen Wässern, Speise- und Kühlwässern, die nur aus Kondensat bestehen.

Durch Änderung bzw. Umgehung der getrennten Zugabe von Metol und Bisulfit und Erhöhung der Zugabe an Kaliummetabisulfit werden für Rotfilter folgende Werte erreicht:

E_N (Nachweisempfindlichkeit) = 12 (120 ml/10 μg), $\Gamma = 0{,}9906$, $\Gamma_{col} = 0{,}9853$, Einsatzbereich 5,66—3,98, Reichweite — (3,98 — 6,07) = 2,09 $p_{PO_4} \cdot t = 25$, $t_p = t_d = 5$ min. $A_{g\,max} = 133{,}0$ mJ, $L_{g\,max} = 0{,}089$ mW.

Bewertung.

Diese von uns geänderte Methode entspricht in ihren Vergleichsdaten der vorhergehenden. Kieselsäure stört mit etwa 5% erst bei einem Gewichtsverhältnis Kieselsäure zu Phosphat wie etwa 70 : 1. Diese Eigenschaft macht die Methode zur Bestimmung von Phosphatüberchuß im Hochdruckkesselwasser geeignet.

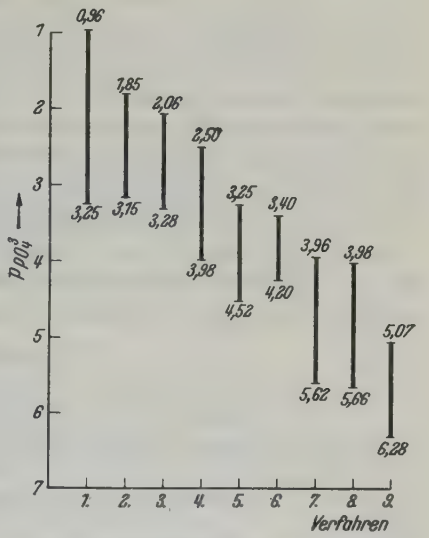


Abb. 1. Einsatzbereiche nach p_{PO_4}-Werten.

9. *Colorimetrische Phosphorsäurebestimmung nach* Splittgerber.

Bei ihm dient eine Zinnfolie als Reduktans. Bei Verwendung des Langeschen Colorimeters wurden Lösungen mit 0,001 bzw. 0,01 mg PO_4 mit 10 ml Kochsalzlösung und 2 ml Sulfatmolybdänsäure versetzt, auf 100 ml aufgefüllt und in einem Erlenmeyer-Kolben mit einem Zinnstreifen (50 × 20 mm) versetzt. Die Lösung wurde etwa jede Minute kurz geschüttelt, um die in der Nähe des Streifens auftretende Färbung zu verteilen. Nach 15 min wird colorimetriert. Es wurde jedesmal gegen eine Blindprobe gemessen.

Kieselsäure stört nur bei mehr als 200fachem Gewichtsüberschuß, und zwar mit etwa 4—7%.

$E_N = 100/2{,}5 = 40$, Einsatzbereich 6,28—5,07, Reichweite — (5,07 bis 6,58) = 1,51 $p_{PO_4} \cdot \Gamma = 0{,}9774$, $\Gamma_{col} = 0{,}9773$!

$A_{g\,max} = 6{,}98$ mJ; $L_{gp} = L_{gd} = 0{,}0193$.

Bewertung.

Das Verfahren zeichnet sich durch eine sehr hohe Empfindlichkeit aus. (Siehe die Lage des Einsatzbereiches.) Eine gleichhohe wird nur noch von demjenigen von J. T. Woods und M. G. Mellon[12] erreicht. Da es jedoch eine starke Abhängigkeit von den Blindlösungen und vom

Zeitpunkt der Messung aufweist, wird auf dieses hier nicht näher eingegangen. Nachteilig ist der geringe Einsatzbereich, der aber beim Arbeiten mit Eichkurven verdoppelt werden kann. Hervorzuheben ist die geringe Störanfälligkeit gegenüber Kieselsäure. Dies macht das Verfahren zur Phosphorsäurebestimmung in Kesselwasser sehr geeignet.

Zusammenfassung.

In der Abb. 1 sind die Bereiche des Einsatzes graphisch dargestellt und nach steigender Empfindlichkeit geordnet; es erscheinen die Verfahren Nr. 1—9 in fast kontinuierlichem Übergang, wobei das sogenannte Mikroverfahren (Nr. 5) die Mitte zwischen den gravimetrischen, titrimetrischen und den colorimetrischen bildet. Am Anfang der Reihe steht das Verfahren von B. Schmitz, welches das Standardverfahren für alle übrigen abgibt, am Ende steht das Verfahren nach Splittgerber, das zur Zeit empfindlichste aller.

Die Tab. 3 bringt in einer Zusammenstellung die einsetzbaren mg/L PO_4, die Reichweiten, den Genauigkeitsfaktor, den Zeitbedarf und die maximalen Werte der genutzten Arbeit und Leistung.

Tabelle 3.

Verfahren	mg PO_4/L Ausgangslösung	Reichweite PO_4	Genauigkeitsfaktor
1. B. Schmitz	13 000— 67	4,17	0,9950
2. Citratmethode	2 700—133	3,21	0,9935
3. Woy	2 800—100	2,43	0,9822
4. Töller	300— 10	3,33	0,9788
5. Mikroverfahren	40— 4	1,75	0,9735
6. Kortüm	190,0— 28,5	1,60	0,9870
7. Zimmermann	12,0—0,25	2,04	0,9910
8. Hedrich	12,0—0,25	2,09	0,9906
9. Splittgerber	0,8—0,05	1,51	0,9774

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Verfahren	Zeitbedarf in Min. t	t_d	A_g max mJ	L_{gd} max mW
1. B. Schmitz	110	35	324 300	155,2
2. Citratmethoden	1280	35	50 370	20,9
3. Woy	160	48	19 610	6,8
4. Töller	3	3	1 053	3,86
5. Mikroverfahren	140	25	152	0,10
6. Kortüm	4	4	359,0	1,49
7. Zimmermann	40	5	143,0	0,48
8. Hedrich	25	5	133,0	0,45
9. Splittgerber	20	6	8,1	0,02

Der Genauigkeitsfaktor bestätigt das Verfahren Schmitz als das Standardverfahren. Unter den Mikroverfahren besitzt offenbar das

Kortümsche den höchsten Arbeits- und Leistungswert, während sich das Splittgerbersche durch seine hohe Empfindlichkeit in besonderer Stellung befindet.

Literatur.

[1] Schleicher, A.: a) „Elektroanalytische Schnellmethoden". Stuttgart: Enke 1947; b) diese Z. **121**, 86, 183, 187 (1941); **125**, 335 (1944). — [2] Treadwell: Lehrb. d. analyt. Chem. II, 11. Aufl., S. 395 u. 371. — [3] Biltz, H. u. W.: „Ausführung quantitativer Analysen". — [4] Töller: Mitt. d. Ver. d. Großkesselbesitzer, H. **78**, 88 (1940). — [5] Splittgerber, A., u. Simmich: Z. anorg. allg. Chem. **48**, 506 (1935). — [6] Ringbom, A.: Diese Z. **115**, 332 (1938/39). — [7] Kortüm, G., M. Kortüm-Seiler u. B. Finkh: Z. angew. Chem. **58**, 37 (1945). — [8] Zimmermann, M.: Angew. Chem. **55**, 29 (1942). — [9] Zimmermann, M.: Angew. Chem. **62**, 291 (1950); vgl. diese Z. **132**, 443 (1951). — Ver. d. Großkesselbesitzer, Vulkan-Verlag Essen, Richtl. f. d. Aufber. v. Kesselspeisewasser u. Kühlwasser. — [10] Hedrich, G.: Die Wärme **67**, Nr. 4/5 (1944). — [11] Scheel, K. C.: Diese Z. **105**, 256 (1936). — [12] Woods, J. T., u. M. G. Mellon: Chem. Zbl. **114**, I, 1301 (1943).

Prof. Dr. A. Schleicher, Aachen, Templergraben 55.

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität München.

Trennung des Molybdäns von Schwermetallen mit Hilfe von Ionenaustauschharzen.

Von

Robert Klement.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 18. März 1952.)

Die Eigenschaft der Kationenaustauschharze, nur Kationen zu binden bzw. auszutauschen, während Anionen in der den Austauscher berührenden Lösung frei bleiben, ermöglicht es, Metalle, die zur Bildung von Anionen befähigt sind, wie z. B. Molybdän, von anderen, die dazu nicht imstande sind, zu trennen. Wenn also eine Lösung, die z. B. Molybdat- und Alkalimetall-Ionen enthält, mit einem Kationenaustauscher behandelt wird, so bindet der Austauscher die Alkalimetall-Ionen, während die Molybdat-Ionen frei bleiben und ausgewaschen werden können. Solche Trennungen haben Runeberg und Samuelson[1] ausgeführt, wobei der Austauscher in der NH_4-Form und neutrale Lösungen vorliegen müssen. Befindet sich der Austauscher jedoch in der H-Form, so scheidet sich darauf Molybdänsäure als Niederschlag ab. Deshalb ist eine Trennung des Molybdats von *Schwer*metallen nach Runeberg und Samuelson[1] nicht möglich, weil manche Molybdate in neutralem Medium unlöslich sind.

Um in saurer Lösung mit einem Kationenaustauscher in der H-Form arbeiten zu können, muß das Molybdat in eine solche Form gebracht werden, daß keine Ausscheidung von Molybdänsäure eintreten kann. Dies gelingt leicht durch Komplexbildung des Molybdates mit organischen Säuren. Für die Zwecke der qualitativen Analyse ist in Zusammenarbeit mit B. SANSONI als die am besten brauchbare organische Säure die Citronensäure ausgewählt worden[2]. Auch Oxalsäure ist verwendbar. Wenn also eine schwach mineralsaure, Molybdat und beliebige Kationen enthaltende Lösung mit einer ausreichenden Menge Citronensäure versetzt und dann durch eine Schicht eines Kationenaustauschers in der H-Form geschickt wird, so läuft die Molybdänsäure in komplexer Form *quantitativ* (nebst dem Überschuß an Citronensäure und den übrigen Anionen) hindurch, während die Kationen vom Austauscher gebunden werden. Diese werden nach dem Auswaschen der Austauscherschicht durch eine passende Säure eluiert und in dieser Lösung bestimmt.

Das im Durchlauf befindliche Molybdat wird vorteilhafterweise gravimetrisch ermittelt. Infolge der Gegenwart von Citronensäure können aber nicht die Bestimmungsformen als Bleimolybdat oder Quecksilber(I)-molybdat angewendet werden, auch ist eine oxydimetrische Bestimmung nicht möglich. Es muß daher das Molybdat als Oxycholinverbindung $MoO_2(C_9H_6ON)_2$ gefällt und bestimmt werden[3], was aber infolge der Eleganz dieses Verfahrens eher einen Vorteil als einen Nachteil bedeutet. Das neue Trennungsverfahren arbeitet schnell, sauber und zuverlässig. Es umgeht die Fällung des Molybdäns als Sulfid und die zeitraubenden Filtrationen der Sulfidniederschläge. Das Verfahren ist an der Abtrennung von Kupfer, Blei, Chrom, Nickel, Eisen und Vanadium erprobt worden und es läßt sich mit bestem Erfolge auf technische Analysen anwenden. Das Verhalten des Wolframs muß in einer späteren Untersuchung geprüft werden. Die übliche Abtrennung des Molybdäns durch Fällung als Sulfid und seine Überführung in MoO_3 oder $PbMoO_4$ erfordert nach KLINGER[4] im Durchschnitt 7 Std, während sie nach dem hier beschriebenen Verfahren mit der Bestimmung als Oxinverbindung etwa die halbe Zeit benötigt, ohne dabei an Genauigkeit einzubüßen. Das Verfahren ist innerhalb weiter Grenzen im Verhältnis Mo:Begleitmetall brauchbar (siehe Bemerkungen II auf S. 24).

Apparatur. Als Austauschersäule wird die in Abb. 1 gezeigte Form benutzt, die von KORTÜM, KORTÜM-SEILER und FINCKH[5] angegeben und von uns in einigen Teilen geändert worden ist*. Als Zulaufrohr dient eine nicht zu enge Capillare, wodurch das tote Volumen etwas verkleinert wird. In der Hauptsache aber ist der Apparat mit zwei Schliffen *B* und *C* versehen, die es gestatten, den Vorratstrichter *A* nach Bedarf auf das Zulaufrohr *B* bzw. auf die eigentliche Austauschersäule *C* zu setzen. Bei den nachfolgend mitgeteilten Analysen wird ausnahmslos so gearbeitet, daß die zu analysierende Lösung in der in der Abbildung angegebenen

* Hersteller: Glasbläserei Greiner & Eck, München 2, Technische Hochschule.

Anordnung bei entsprechender Stellung des Dreiwegehahnes *D* die Austauscherschicht von *unten nach oben* durchströmt. Ebenso wird das Waschwasser geleitet. Zum Eluieren der vom Austauscher gebundenen Kationen wird der Vorratstrichter auf den Schliff *C* gesetzt und der Dreiwegehahn so gestellt, daß die Eluiersäure die Austauscherschicht von *oben nach unten* durchfließt. Das Eluat wird also bei *E* auslaufen gelassen. Die hier beschriebene Vorrichtung hat vor der von Wickbold[6] angegebenen „Kippsäule" nur Vorteile. Diese Arbeitsweise hat den großen Vorteil, daß viel weniger Eluiersäure und Waschwasser nötig sind als beim Eluieren von unten nach oben. Daher ist auch der Zeitbedarf für das Eluieren nach dem hier geschilderten Verfahren geringer. An den Dreiwegehahn wird bei *E* ein 2mal U-förmig gebogenes dünnes Glasrohr mittels eines Stückes Gummischlauch befestigt. Hierdurch wird unter allen Umständen ein Leerlaufen der Austauscherschicht vermieden.

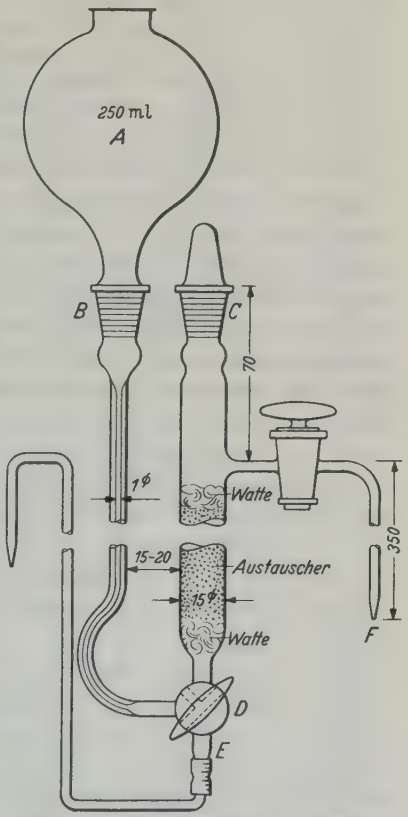


Abb. 1. Austauscher-Säule für quantitative Trennungen.

Die für die Vorbereitung des Austauschers notwendigen Operationen sind die üblichen und werden hier als bekannt vorausgesetzt. Es sei nur noch einmal darauf hingewiesen, daß der Kationenaustauscher in der H-Form angewendet wird.

Allgemeine Arbeitsvorschrift. Molybdatlösung für die Probeanalysen: 20 g Ammoniummolybdat und 80 g Citronensäure werden in 400 ml Wasser gelöst. Die Lösung ist mehrere Monate lang unverändert haltbar. Der Gehalt an Molybdän wird gravimetrisch als Molybdänyloxinat nach Berg[3] bestimmt. — Die *Lösungen der Schwermetallsalze* werden mit Hilfe bekannter Verfahren eingestellt.

Als Austauscher wird in den meisten Versuchen Wofatit F in der H-Form in einer Korngröße von etwa 0,5 mm benutzt. Einige Trennungen sind mit Amberlite IR 120 bzw. mit Dowex 50 ausgeführt.

Die Analysenlösung, die möglichst 150 bis 250 mg Mo enthalten soll, wird auf ein Volumen von etwa 50 ml gebracht und in der schon im Abschnitt „Apparatur" beschriebenen Weise auf die Austauschersäule gebracht. Die Durchlaufgeschwindigkeit der Lösung beträgt etwa 2—3 ml/min. Entsprechend dem Leervolumen der verwendeten Säule läßt man aus dem Ablauf *F* zunächst soviel Flüssigkeit abtropfen, bis die Molybdatlösung erscheint, was durch einen Blindversuch leicht zu ermitteln ist. Bei den in Abb. 1 angegebenen Abmessungen sind dies etwa 15 ml. Nun fängt man den Durchlauf in einem Meßkolben von 250 ml Inhalt auf. Nach dem Durchtropfen der Lösung wäscht man die Säule mit Wasser so lange aus, bis der

Meßkolben bis zur Marke gefüllt ist. Nach dem Mischen des Inhaltes entnimmt man der Lösung einen aliquoten Teil mit etwa 25 bis 50 mg Mo zu dessen Bestimmung. Bei kleinen Molybdänmengen in der Probelösung bis herab zu etwa 25 mg muß der gesamte Durchlauf zur Mo-Bestimmung verwendet werden, und dazu muß er auf ein entsprechend kleines Volumen eingedampft werden (siehe Bemerkungen II auf S. 24). — Die an den Austauscher gebundenen Kationen werden nach dem Umsetzen des Einfülltrichters mit einer Durchlaufgeschwindigkeit der Eluiersäure von etwa 1—2 ml/min eluiert. Die Säule wird danach mit 100 ml Wasser gewaschen. In dem sauren Eluat erfolgt die Metallbestimmung auf eine bekannte Weise. — Die Säule wird nach dem Zurückversetzen des Einfülltrichters noch mit 100 ml Wasser nachgewaschen und dieses Waschwasser weggegossen. Der Austauscher ist jetzt für eine neue Bestimmung bereit.

Trennung Mo/Cu. Die aus abgemessenen Teilen der Vorratslösungen zusammengestellte Probelösung wird auf 50 ml verdünnt und in der beschriebenen Weise durch die Säule laufen gelassen. Das Eluieren des Kupfers kann mit Schwefelsäure (1 + 9) geschehen, und in dieser Lösung kann das Kupfer elektrolytisch bestimmt werden. Um das Kupfer jodometrisch oder nach ERLER[7] über das $(CuBr_4)^{--}$-Komplex-Ion zu ermitteln, empfiehlt es sich, das Eluieren mit 4 n Salzsäure vorzunehmen und das Eluat einzudampfen. Die Werte der Probeanalysen sind in Tab. 1 angegeben.

Tabelle 1. *Trennung des Molybdäns von Kupfer.*

Geg. mg	Gef. mg	Fehler in %	Geg. mg	Gef. mg	Fehler in %
Mo als Molybdat			Cu^{++}		
259,0	259,2	+ 0,08	200	—	—
259,0	258,8	— 0,08	820	—	—
600	—	—	153,7	154,0	+ 0,19
600	—	—	158,3	157,9	— 0,25
563,6	562,2	— 0,25	62,5	62,2*	— 0,48
272,0	272,5	+ 0,18	135,3	134,5	— 0,6
272,0	272,2	+ 0,1	106,0	105,8	— 0,2
272,0	271,5	— 0,18	95,4	95,7	+ 0,3
281,8	280,5	— 0,46	312,6	311,8*	— 0,25
28,18	28,36	+ 0,63	312,6	313,0*	+ 0,13

* Elektrolytisch bestimmt.

Trennung Mo/Pb. Um eine Ausfällung von Bleimolybdat aus der Probelösung zu vermeiden, muß diese (außer mit Citronensäure) mit etwas Salpetersäure versetzt werden. Die sonstige Arbeitsweise ist die übliche. Bei Verwendung von Wofatit F darf die zum Eluieren des Bleis zu verwendende Salpetersäure nicht stärker als 8% ig sein, da sie sonst den Austauscher angreift. Es entstehen dann durch Reduktion der Salpetersäure reichliche Mengen von Stickstoffoxyden, die infolge der Gasblasenbildung die Säule unbrauchbar machen. Andere Austauscher, wie Amberlite oder Dowex, können mit stärkerer Salpetersäure behandelt werden. Im Eluat kann das Blei als Bleichromat gefällt und das Chromat

darin maßanalytisch bestimmt, oder es kann als Bleisulfat gefällt und gewogen werden. Bei den Probeanalysen gefundene Werte sind in Tab. 2 angegeben.

Tabelle 2. *Trennung des Molybdäns von Blei, Chrom und Nickel.*

Geg. mg	Gef. mg	Fehler in %	Geg. mg	Gef. mg	Fehler in %
Mo als Molybdat			Pb^{++}		
563,6	565,1	+ 0,26	64,25	63,81	— 0,68
281,8	282,6	+ 0,28	128,5	127,8	— 0,60
28,18	28,37	+ 0,67	257,0	257,3	+ 0,12
Mo als Molybdat			Cr^{3+}		
233,3	232,7	— 0,23	52,8	52,7	— 0,17
233,3	233,3	± 0	158,4	157,9	— 0,34
Mo als Molybdat			Ni^{++}		
241,9	240,5	— 0,58	45,6	45,7	+ 0,22

Trennung Mo/Cr. Da nach den Erfahrungen von SAMUELSON[8] salzsaure oder schwefelsaure Lösungen von Chrom(III)-salzen infolge von Komplexbildung bei der Behandlung mit Kationenaustauschern unrichtige Analysenwerte ergeben, sind bei den hier durchgeführten Trennungen *perchlorsaure* Lösungen verwendet worden. Zu ihrer Herstellung wird eine abgemessene Menge einer eingestellten Kaliumdichromat-Lösung mit 1 ml Perhydrol und 1,5 ml 40%iger Perchlorsäure versetzt. Nach dem Aufhören der stürmischen Reaktion wird die Lösung auf dem Wasserbade bis zum Auftreten von Dämpfen der Perchlorsäure eingedampft. Nach dem Abkühlen wird die abgemessene Menge der Molybdat-Citronensäure-Lösung zugesetzt und die Mischung nach dem Verdünnen auf etwa 50 ml in üblicher Weise auf den Austauscher gebracht. Das quantitativ gebundene dreiwertige Chrom wird durch 4 n Salzsäure eluiert und nach Oxydation zu Chromat maßanalytisch bestimmt. Chromhaltige Stähle können in analoger Weise behandelt werden. Ergebnisse sind in Tab. 2 angeführt. Als Austauscher ist für diese Versuche Dowex 50 benutzt worden, weil sowohl Amberlite IR 120 als auch Wofatit F auch in perchlorsaurer Lösung zum Teil sehr ungenaue Chrom-Werte lieferten.

Trennung Mo/Ni. Diese Trennung wird in üblicher Weise vorgenommen. Ein Analysenbeispiel ist in Tab. 2 angegeben (siehe auch Tab. 5).

Trennung Mo/Fe. Die Eisenlösung wird durch Auflösen einer abgewogenen Menge von Eisenspänen in Salzsäure unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat bereitet. Nach dem Eindampfen zur Vertreibung von freiem Chlor erfolgt der Zusatz der abgemessenen Menge der Molybdatlösung. Die auf 50 ml verdünnte Mischung wird in üblicher Weise der Einwirkung des Austauschers unterworfen. Das Eisen wird mit 5 n Salzsäure eluiert. Da Eisen von allen Austauschersorten sehr festgehalten

wird, muß das Eluieren mit *sehr* kleiner Durchlaufgeschwindigkeit vorgenommen werden. Unter dieser Bedingung ist der Verbrauch an Salzsäure nicht übermäßig groß. Das Eisen ist nicht bestimmt worden. Analysenergebnisse finden sich in Tab. 3.

Tabelle 3. *Trennung des Molybdäns von Eisen.*

Geg. mg	Gef. mg	Fehler in %	Geg. mg	
Mo als Molybdat			Fe	
283,0	284,2	+ 0,4	135	
283,0	284,0	+ 0,3	135	
259,0	256,8	— 0,85	400	
259,0	259,8	+ 0,3	400	Eisen wurde nicht bestimmt
140,9	140,3	— 0,4	200	
129,5	128,4	— 0,85	320	
51,8	51,8	± 0	800	
28,2	28,2	± 0	400	

Trennung Mo/V. Für diese Trennung muß das Vanadium als Vanadyl-Kation vorliegen. Das Verfahren ist sowohl mit Vanadylsulfat-Lösung als auch mit Vanadat-Lösung erprobt worden. Vanadat kann leicht durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die schwach schwefelsaure Probelösung zu Vanadyl-Kation reduziert werden, ohne daß dabei eine Reduktion des Molybdates eintritt. Die Probelösung wird also auf zwei Arten bereitet. 1. Abgemessene Mengen der Vorratslösungen von citronensäurehaltiger Molybdatlösung und einer Vanadylsulfatlösung werden gemischt, auf 50 ml verdünnt und auf die Säule gegeben. — 2. Abgemessene Mengen der Molybdatlösung und einer eingestellten Natriumvanadatlösung werden gemischt und mit 5 ml 2 n Schwefelsäure angesäuert. In der Kälte wird so lange Schwefeldioxyd eingeleitet, bis die Lösung die rein blaue Farbe des Vanadyl-Kations angenommen hat. Der Überschuß an Schwefeldioxyd wird verkocht und die abgekühlte Lösung wird in üblicher Weise mit dem Austauscher behandelt. Das gebundene Vanadyl-Kation wird durch Schwefelsäure (1 + 9) eluiert und kann in dieser Lösung unmittelbar mit Kaliumpermanganatlösung titriert werden. Die Molybdänbestimmung findet auf gewöhnliche Weise im Durchlauf statt. Ergebnisse der Probeanalysen sind in Tab. 4 angeführt.

Analyse von Molybdänglanz. 5 g des fein gepulverten Minerals werden mit 100 ml konzentrierter Salpetersäure und 10 ml Brom unter Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff in Lösung gebracht. Nach dem Eindampfen der Lösung zur Trockene muß der Rückstand eine rein weiße Farbe haben. Man versetzt ihn mit einer Lösung von 15 g Citronensäure in 100 ml Wasser und erwärmt die Mischung auf dem Wasserbade bis zur Lösung der Molybdänsäure. Unter Umständen muß noch etwas Citronensäure zugegeben werden. Die Lösung wird vom Ungelösten abfiltriert und das Filter mit heißer 1%iger Citronensäurelösung gewaschen. Filter und Rückstand werden verascht und mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht. Findet sich hier, kenntlich an der Blaufärbung, noch Molybdän vor, so

Tabelle 4. *Trennung des Molybdäns von Vanadium.*

Geg. mg	Gef. mg	Fehler in %	Geg. mg	Gef. mg	Fehler in %
Mo als Molybdat			V als Vanadylsulfat		
563,6	562,2	— 0,25	74,2	74,0	— 0,27
259,0	259,8	+ 0,3	193,9	193,6	— 0,15
259,0	259,8	+ 0,3	181,6	182,0	+ 0,22
259,0	259,8	+ 0,3	96,9	97,6	+ 0,7
56,36	56,14	— 0,39	296,8	295,6	— 0,4
28,18	28,13	— 0,17	296,8	296,8	± 0
Mo als Molybdat			V als Vanadat		
281,8	280,5	— 0,46	79,5	79,5	± 0
140,9	140,5	— 0,28	159,0	158,0	— 0,63
56,36	56,14	— 0,39	159,0	160,0	+ 0,63
28,18	28,19	± 0	159,0	161,0	+ 1,2

wird der Rückstand mit 5 g Citronensäure und 100 ml Wasser in der Wärme behandelt und die filtrierte Lösung der ersten zugefügt. Die gesamte Lösung wird nun durch die Säule getropft und Durchlauf und die genügende Menge Waschwasser werden in einem 1000-ml-Meßkolben aufgefangen. In 20 ml dieser Lösung wird das Molybdän bestimmt. Die Kationen werden mit 5 n Salzsäure eluiert und in dieser Lösung getrennt und bestimmt. Das Ergebnis einer Analyse ist aus Tab. 5 zu entnehmen.

Tabelle 5. *Analysen von Molybdänerzen und -legierungen.*

Molybdänglanz (Wofatit F)		
Geg. 54,76% Mo, 0,36% Cu, 0,9 % R_2O_3		
Gef. 52,3 % Mo, 0,35% Cu, 0,91% R_2O_3		
Gelbbleierz (Amberlite IR 120)		
Geg. ≈ 50% Pb, ≈ 7% Mo, ≈ 8% Zn, ≈ 2,6 % R_2O_3		
Gef. 47,84% Pb, 7,58% Mo, 8,18% Zn, 2,61% R_2O_3		
— 7,46% Mo. 8,15% Zn, 2,53% R_2O_3		
Ferromolybdän		
(Wofatit F)	(Amberlite IR 120)	(Wofatit F)
Geg. 36,5% Mo	Geg. 51,80% Mo	Geg. 70,7% Mo
Gef. 35,5 35,1% Mo	Gef. 51,93% Mo	Gef. 70,66 70,98% Mo
	Geg. 65,17% Mo	
	Gef. 65,20% Mo	
Nickel-Molybdän-Sonderlegierung (mit Fe, Mn, Si, V, Ta/Nb)		
(Amberlite IR 120)		
Geg. 21,62% Mo 55,28% Ni (Schmelzanalyse)		
Gef. 20,97% Mo 54,61% Ni		

Analyse von Gelbbleierz. 500 mg des Erzes werden in üblicher Weise mit Salz- und Salpetersäure aufgeschlossen. Nach dem Verkochen der Stickstoffoxyde wird 1 g Citronensäure zugefügt und die Lösung auf 100 ml verdünnt. Man filtriert von der Gangart ab und wäscht das Filter mit Wasser aus. Die nun etwa 200 ml betragende Lösung wird durch die Säule geschickt, die mit 200 ml Wasser gewaschen wird. Der Durchlauf wird eingedampft und darin das Molybdän bestimmt. Das

Blei und die Begleitmetalle werden mit 70 ml Salpetersäure (1 + 7) eluiert (siehe dazu den Abschnitt Trennung Mo/Pb) und nach bekannten Verfahren getrennt und bestimmt. Aus Tab. 5 kann das Ergebnis von zwei voneinander unabhängigen Analysen entnommen werden.

Analyse von Ferromolybdän. Die Einwaage mit etwa 250 mg Mo wird mit 5 ml Wasser und 5 ml konzentrierter Salpetersäure abgedampft. Der Rückstand wird unter Zusatz von 2 g Citronensäure und einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure mit etwa 20 ml Wasser aufgenommen und nach dem Verdünnen mit Wasser auf etwa 50 ml auf die Säule gegeben. Wenn die Lösung nur durch Kohlenstoff getrübt ist, braucht sie nicht filtriert zu werden. Die weitere Arbeitsweise ist die übliche*. Die Ergebnisse aus Analysen verschiedener Proben sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Analyse einer Nickel-Molybdän-Sonderlegierung. Die Legierung (etwa 1,25 g) wird zunächst mit 60 ml konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade behandelt, bis der größte Teil in Lösung gegangen ist. Nach Zusatz von 20 ml konzentrierter Salzsäure und 3 ml Brom ist nach 12—15 Std vollständige Lösung bis auf Flocken von Siliciumdioxyd eingetreten. Nach dem Eindampfen zur Trockene wird der Rückstand mit 10 ml 2 n Salzsäure, 5 g Citronensäure und 50 ml Wasser unter schwachem Erwärmen aufgenommen. Die filtrierte Lösung wird auf die Säule gebracht. Die Kationen werden mit 75 ml 5 n Salzsäure eluiert und das Nickel wird nach der Abtrennung des Eisens elektrolytisch bestimmt. Das Ergebnis ist in Tab. 5 mitgeteilt.

Bemerkungen. I. Genauigkeit. Wie die Zahlenwerte in den Tab. 1—5 zeigen, ist die Übereinstimmung zwischen den gegebenen und den gefundenen Mengen des Molybdäns sowie der anderen Metalle im allgemeinen recht befriedigend, so daß das neue Trennungsverfahren als durchaus brauchbar anzusehen ist. Die gefundenen niedrigeren Werte für Mo bei Molybdänglanz und Nickel-Molybdän-Sonderlegierung (siehe Tab. 5) werden gegenüber den gegebenen als die richtigeren angesehen, weil das hier angewendete Trennungsverfahren als sicherer arbeitend betrachtet wird. — *II. Anwendungsbereich.* Die Trennung des Molybdats von anderen Metallen mit Hilfe einer Austauschersäule der in Abb. 1 angegebenen Abmessungen soll mit nicht weniger als etwa 25 mg Mo vorgenommen werden, weil sie sonst unsicher wird. Die Grenzen der Trennungsmöglichkeit liegen vor allen Dingen in der gegebenen Austauschkapazität der verwendeten Austauscher. Der Molybdänmenge sind nach oben hin keine Grenzen gesetzt, vielmehr nach unten. Die abzutrennende Menge der Kationen richtet sich aber nach der Menge des Austauschers, von dem immer ein genügend großer Überschuß vorhanden sein muß, damit sicher alle Kationen gebunden werden. Eine Vergrößerung der Säule und damit eine Vermehrung der Austauschermenge, um dadurch eine größere Menge Kationen binden zu können, geht auf Kosten der geringsten Molybdänmenge, die noch bestimmt werden kann. Außerdem

* USATENKO und DACENKO[9] benutzen einen Kationenaustauscher scheinbar in der H-Form, auf dem sich Molybdänsäure ausscheidet (siehe S. 17). Diese lösen sie durch Natronlauge auf und bestimmen in dieser Lösung das Molybdän. Die Arbeitsweise dieser Verff. erscheint weniger elegant als die hier mitgeteilte.

erfordert eine größere Säule mehr Waschflüssigkeit, zu deren Durchlauf wieder mehr Zeit gebraucht wird. — Die Trennung von Molybdat von *Aluminium* ist nicht durchführbar gewesen. — *III. Besondere Arbeitsweisen.* Wenn beim Eindampfen des Molybdat und Citronensäure enthaltenden Durchlaufes infolge Reduktion des Molybdates eine Blaufärbung der Lösung eintritt, so kann diese durch einige Tropfen verdünnter Wasserstoffperoxydlösung entfernt werden. — Bei der Trennung Molybdat/Eisen bzw. der Analyse von Ferromolybdän empfiehlt es sich, das Auswaschen der Säule statt mit Wasser mit einer 0,5%igen Citronensäurelösung vorzunehmen.

Bei der Durchführung der Untersuchung bin ich durch zahlreiche Firmen durch Überlassung von Untersuchungsmaterial unterstützt worden. Ihnen und vielen Studenten, die Analysen ausgeführt haben, gilt mein besonderer Dank. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft förderte die Arbeit durch Gewährung einer Sachbeihilfe, wofür ich auch an dieser Stelle bestens danke. Herrn Prof. Dr. E. Wiberg, München, danke ich besonders herzlich für die in kollegialer Weise gewährte Gastfreundschaft im Institut.

Zusammenfassung.

Es wird ein Verfahren zur Trennung von Molybdat von Metallen, wie Kupfer, Blei, Chrom, Nickel, Eisen und Vanadium mit Hilfe eines Kationenaustauschers in der H-Form beschrieben. Das Molybdat wird durch zugefügte Citronensäure infolge von Komplexbildung in Lösung gehalten und läuft durch den Austauscher hindurch, während die Kationen gebunden und nach der Trennung durch eine Mineralsäure eluiert werden. Das Verfahren ist an zahlreichen Probelösungen und an Legierungen und Erzen erprobt und als gut brauchbar gefunden worden. Es läßt sich schnell und sicher durchführen.

Literatur.

[1] Runeberg, G., u. O. Samuelson: Svensk kem. Tidskr. **57**, 250 (1945). — [2] Klement, R.: Kemisk Maanedsblad (Kopenh.) (im Druck). — [3] Berg, R.: Das Oxin, S. 71. Stuttgart 1938. — [4] Klinger, P.: Arch. Eisenhüttenwesen **14**, 157 (1940/41). — [5] Kortüm, G., M. Kortüm-Seiler u. B. Finckh: Die Chemie **58**, 37 (1945). — [6] Wickbold, R.: diese Z. **132**, 324 (1951). — [7] Erler, K.: diese Z. **129**, 93 (1949). — [8] Samuelson, O.: Svensk kem. Tidskr. **52**, 115 (1940). — [9] Usatenko, Ju. J., u. O. V. Dacenko: Betriebslab. **15**, 779 (1949); vgl. diese Z. **132**, 155 (1951).

Prof. Dr. R. Klement, München 9, Schweigerstraße 8.

Aus dem Institut für Agrikulturchemie und Bodenkunde der Universität Rostock (Direktor: Prof. Dr. K. Nehring).

Zur Bestimmung der Pentosane.

Anwendung der bromometrischen Titration.

Von

R. Schiemann und W. Laube.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 28. Januar 1952.)

Es existiert eine ganze Reihe von Methoden zur Bestimmung der pflanzlichen Gerüstsubstanzen; aber nur wenige von ihnen eignen sich für serienmäßige Untersuchungen. Das Bedürfnis nach einfachen Analysenmethoden der pflanzlichen Zellmembran ist in der Futtermittelanalytik und Lebensmitteluntersuchung besonders groß, da hier die Schwierigkeiten in der Bestimmung der Cellulose, der Pentosane und des Lignins bisher eine Ablösung der konventionellen Weender Rohfaserbestimmung verhinderten. In der Rohfaserbestimmung werden die Einzelbestandteile der pflanzlichen Zellmembran in einem Analysenprodukt zusammengefaßt. In der Weender Rohfaser sind aber nicht alle Bestandteile der pflanzlichen Zellwand enthalten. Ein nicht unwesentlicher Teil des Lignins und der Pentosane kann beim Kochen mit Säure bzw. Lauge in Lösung gehen, so daß die Einführung der Cellulose-, Pentosan- und Ligninbestimmung in die Futtermittelanalytik dringend erforderlich wäre. Dem stellen sich aber, wie schon vorher betont, die Umständlichkeit und die relativ hohen Kosten der betreffenden Methoden entgegen. In der vorliegenden Arbeit wird versucht, ein billiges und verhältnismäßig einfaches Verfahren für die Bestimmung der Pentosane zu geben.

Die Bestimmung der Pentosane beruht auf dem Verhalten der Pentosen, sich beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in Furfurol umzulagern. Das Furfurol ist wasserdampfflüchtig und kann in der Destillationsvorlage aufgefangen und bestimmt werden. Die Bestimmung des Furfurols geschieht entweder durch Fällung mit Phloroglucinsalzsäure oder Barbitursäure oder durch Oxydation mittels Brom auf titrimetrischem Wege. Das heute brauchbarste und sicherste Verfahren zur Pentosanbestimmung ist das von G. Jayme und P. Sarten[1]. Jayme und Sarten verwenden zur Destillation 23%ige Bromwasserstoffsäure und bestimmen das Furfurol durch Oxydation mit Brom. Dieses Brom wird im gemessenen Überschuß zugesetzt, der nicht verbrauchte Anteil wird nach Zugabe von Kaliumjodid jodometrisch auf dem üblichen Wege mit Thiosulfat bestimmt.

Der Bedarf an dem teuren und nicht immer im gewünschten Umfang zur Verfügung stehenden Kaliumjodid macht auch diese Methode für ein serienmäßiges Arbeiten nur bedingt brauchbar. Wir schlagen deshalb zur Verbilligung der Methode vor, bei der Titration das bromometrische Verfahren zur Anwendung zu bringen. Das überschüssige Brom wird mit einer bekannten Menge Arsenitlösung zu Bromid reduziert und das hierbei nicht verbrauchte Arsenit wird mit Kaliumbromat/bromid zurücktitriert.

Gleichzeitig erschien es notwendig, die von JAYME und SARTEN gemachten Angaben über die Einwirkungsdauer des Broms auf das Furfurol und die dabei einzuhaltende Temperatur noch einmal zu überprüfen.

Zu diesem Zweck wurden aus reinem, mehrmals destillierten Furfurol Lösungen bekannten Gehalts hergestellt. Diese Lösungen entsprachen im Furfurolgehalt ungefähr den bei der Pentosanbestimmung anfallenden Destillaten. Von diesen Lösungen wurden jeweils 50 ml zur Titration verwendet.

Tabelle 1. *Jodometrische Titrationen der Furfurollösungen.*

g Furfurol im Liter	Zahl der Titrationen	Einwirkungsdauer	Temperatur	Furfurol wiedergefunden in Prozent	
				Mittel	Schwankungen
0,3657	4	4 min	14°	104,2	103,9—104,6
0,4831	4	4 „	14°	103,0	102,7—103,5
0,4831	4	3 „	14°	102,1	101,8—102,8
0,4831	4	2 „	14°	101,7	101,2—102,3
0,1828	6	2 „	0°	98,5	96,9—100,5

Es zeigt sich, daß für die Oxydation des Furfurols bei 4 min Einwirkungsdauer und 14° C, wie von JAYME und SARTEN angegeben, schon mehr Brom verbraucht wird, als dem theoretischen Wert entspricht. Durch Verkürzung der Einwirkungsdauer läßt sich dieser Fehler etwas herabdrücken. Die jodometrische Titration bei 0° C und 2 min Einwirkungsdauer liefert Ergebnisse, die unter dem theoretischen Wert liegen.

Im Vergleich dazu wurden dieselben Bestimmungen auf bromometrischem Wege durchgeführt:

Tabelle 2. *Brometrische Titrationen der Furfurollösungen.*

g Furfurol im Liter	Zahl der Titrationen	Einwirkungsdauer	Temperatur	Furfurol wiedergefunden in Prozent	
				Mittel	Schwankungen
0,4831	8	4 min	14°	110,2	108,7—111,8
0,3657	5	4 „	14°	108,1	104,4—111,9
0,3657	4	3 „	14°	105,4	104,7—106,7
0,3657	8	2 „	14°	105,0	103,4—106,2
0,3657	10	2 „	0°	100,1	99,2—101,2
0,7041	10	2 „	0°	100,1	99,4—100,7
0,1828	10	2 „	0°	100,5	98,5—102,4

Die bromometrische Methode liefert im Vergleich zur jodometrischen bei den gleichen Bedingungen höhere Ergebnisse, und die Schwankungen der einzelnen Werte sind im allgemeinen größer. Dies liegt daran, daß der Umschlagspunkt bei der Titration etwas schlechter zu erkennen ist als bei dem jodometrischen Verfahren. Es lassen sich jedoch bei 2 min Einwirkungsdauer und 0° C gut reproduzierbare Werte erzielen.

Beschreibung des Verfahrens.

Apparatur siehe[2].

Reagenzien: 40%ige Bromwasserstoffsäure, D = 1,37 (bromfrei); 0,05 n Kaliumbromatlösung (1,3918 g im Liter); etwa 0,1 n Arsenitlösung (5 g As_2O_3 und 2,5 g NaOH in etwa 100 ml Wasser lösen und auf 1 l auffüllen); festes Kaliumbromid; Ammoniummolybdatlösung (25 g im Liter); 12,5 %ige Salzsäure; Indigocarminlösung (0,2 g auf 100 ml Wasser).

Ausführung der Destillation:

Die Einwaage soll so gewählt werden, daß etwa 0,15—0,2 g Furfurol zu erwarten sind, dies entspricht 0,6—2 g Trockensubstanz, je nach dem Pentosangehalt. Bei reinen Pentosen genügt eine Einwaage von 0,2—0,3 g. Die abgewogene Substanz wird in den Destillationskolben eingebracht und 75 ml Wasser sowie ausreichend Siedesteinchen werden hinzugegeben. Nachdem die Apparatur vollständig zusammengesetzt ist, werden 8 ml 12,5%ige Salzsäure in das Druckausgleichsrohr eingefüllt, danach 75 ml Bromwasserstoffsäure durch den Tropftrichter einfließen gelassen. Es ist zu beachten, daß immer etwas Flüssigkeit im Trichter über dem Glashahn stehen bleibt, damit ein Entweichen von Furfurol mit Sicherheit vermieden wird. Nun wird der Tropftrichter bis zur 200 ml-Marke mit destilliertem Wasser gefüllt und die Destillation in Gang gebracht. Bei starker Flamme soll die Destillationsgeschwindigkeit 200 ml je Stunde, also 50 ml in 15 min betragen. Hat das Destillat die 50ml-Marke im unteren Tropftrichter erreicht, was sorgfältig zu beachten ist, dann wird das Destillat in den Meßkolben abfließen gelassen. Unmittelbar darauf werden durch den oberen Tropftrichter 50 ml Wasser in den Reaktionskolben eingefüllt. Nach Destillation von achtmal 50 ml wird der 500 ml-Meßkolben ausgewechselt und weitere 2 Std auf beschriebene Weise destilliert. Nach beendigter Destillation wird zunächst die Flamme abgestellt und der Reaktionskolben mit dem Destillieraufsatz entfernt. Nun wird der Kühler nachgespült, Meßkolben samt Tropftrichter werden abgenommen und durch Neigung die Salzsäure aus dem Sicherheitsrohr in den Kolben fließen gelassen. Man spült das Sicherheitsrohr einige Male mit Wasser nach und füllt schließlich den Kolben zur Marke auf. Das erhaltene Destillat muß in allen Fällen klar und farblos sein.

Ausführung der Titration:

50 ml des Destillats werden in einem 300 ml-Jodzahlkolben mit 10 ml 12,5%iger Salzsäure und 10 ml Ammoniummolybdatlösung versetzt und im Kühlschrank auf 0° C abgekühlt. Nach Hinzufügen von einigen Eisstückchen wird mit 20 ml 0,05 n $KBrO_3$-Lösung und etwa 0,5 g KBr versetzt und genau 2 min gewartet. Danach gibt man 10 ml etwa 0,1 n Arsenitlösung zu und schüttelt um bis zur Entfärbung. Nach Versetzen mit 20 ml konzentrierter Salzsäure wird mit 0,05 n $KBrO_3$-Lösung unter Verwendung von 4 Tropfen Indigocarminlösung bis zur Entfärbung titriert. Um den tatsächlichen Gehalt der etwa 0,1 n Arsenitlösung zu bestimmen, sind für jede Versuchsreihe mehrere Blindtitrationen notwendig. Dabei werden 50 ml Wasser unter den Bedingungen des Verfahrens titriert, nur werden statt der 20 ml 0,05 n $KBrO_3$-Lösung 10 ml verwendet. Es ist jedoch darauf zu achten, daß zur Titration

10—15 ml 0,05 n $KBrO_3$-Lösung verbraucht werden. Ist der Verbrauch höher oder niedriger, so ist die Menge an vorgelegter 0,05 n $KBrO_3$-Lösung auf 25 ml zu erhöhen bzw. auf 15 ml zu erniedrigen.

Der prozentuale Gehalt an Pentosanen errechnet sich nach der Formel

$$\frac{(a—b) \cdot 2{,}404 \cdot 1{,}375}{g}, \text{ wobei}$$

g = Einwaage der Probe in g,
a = ml vorgelegter 0,05 n $KBrO_3$-Lösung + ml bei der Titration verbrauchter 0,05 n $KBrO_3$-Lösung,
b = 10 + ml bei der Blindtitration verbrauchter 0,05 n $KBrO_3$-Lösung.

In Tab. 3 sind für einige Futtermittel die nach diesem Verfahren erhaltenen Pentosangehalte angegeben.

Tabelle 3. % *Pentosane in Tr. Subst. (Mittel aus 2 Bestimmungen).*

Roggenkleie	19,38 ± 0,07
Roggenstroh	19,28 ± 0,13
Lindenlaub	13,92 ± 0,03
Luzerne (grün)	13,01 ± 0,16
Lupinenschrot	10,58 ± 0,02
Rübenblatt	10,09 ± 0,17
Weizenschrot	6,83 ± 0,09
Kartoffelflocken	3,09 ± 0,03

Bei dem oben angegebenen Verfahren werden konventionell 2mal 400 ml abdestilliert und die dabei übergetriebene Furfurolmenge wird bestimmt. Um einen Einblick in den gesamten Destillationsverlauf zu erhalten, wurden während der Destillation 20 Teildestillate zu jeweils 50 ml in Jodzahlkolben aufgefangen und der Furfurolgehalt bestimmt. Die erhaltenen Werte wurden kurvenmäßig dargestellt, wobei auf der Abszisse die Nummer des Einzeldestillats und auf der Ordinate der Furfurolgehalt aufgetragen wurde. Es ergab sich hierbei, daß bei allen untersuchten Futtermitteln einander ähnliche Kurvenzüge erhalten wurden. Als ein charakteristisches Beispiel ist in Abb. 1 die Destillationskurve von Roggenstroh wiedergegeben. Tab. 4 veranschaulicht die dazugehörigen prozentualen Pentosangehalte, zusammengefaßt in 1.—8., 9.—16. und 17.—20. Destillat.

Tabelle 4. % *Pentosane in Tr. Subst.*

	Roggenstroh
1.— 8. Destillat	18,00
9.—16. „	1,27
17.—20. „	0,30
Insgesamt 1.—20. Destillat	19,57

Abb. 1, S. 30, und Tab. 4 zeigen, daß unter den Bedingungen des Verfahrens, also nach der Destillation von $16 \times 50 = 800$ ml, noch Substanzen übergehen, die mit Brom reagieren. Wahrscheinlich handelt es sich zum Teil

um aus anderen Kohlenhydraten gebildetes Oxymethylfurfurol, das ebenfalls bei der von B. Tollens[3] angewandten und seither vielfach modifizierten Salzsäuredestillation die Ursache von Fehlern war[4], denn bei der Anwendung des oben angegebenen Verfahrens auf reine Stärke wurde im Destillat ebenfalls ein geringer Bromverbrauch festgestellt. Aber auch bei der Bromwasserstoffsäuredestillation von Casein (nach Hammarsten) wurde bei der anschließenden Titration ein geringer Bromverbrauch im Destillat beobachtet.

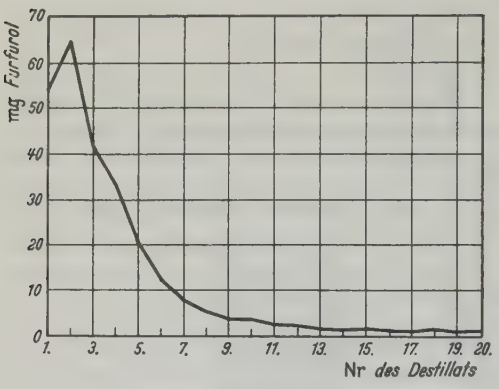


Abb. 1. Destillationskurve von Roggenstroh.

Es erscheint daher wünschenswert, die Fehlermöglichkeiten des Destillationsverfahrens durch weitere Untersuchungen zu überprüfen.

Zusammenfassung.

Es wurde über die Anwendung der bromometrischen Titration bei der Bestimmung von Pentosanen durch Bromwasserstoffsäuredestillation nach Jayme und Sarten berichtet. Die erhaltenen Werte des bromometrischen Verfahrens wurden mit dem jodometrischen verglichen. Außerdem wurde eine Reihe von Beleganalysen angegeben.

Literatur.

[1] Jayme, G., u. P. Sarten: Biochem. Z. **309**, 109 (1941). — [2] Siehe Jayme, G., u. P. Sarten: Biochem. Z. **309**, 109 (1941) oder Lenkeit, W., u. M. Becker: Praktikum der Ernährungsphysiologie der Haustiere, Teil I, S. 27. Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht 1949. — [3] Tollens, B., u. F. Flint: Landw. Vers. Stat **42**, 381 (1893). — [4] Jayme, G., u. P. Sarten: Biochem. Z. **312**, 78 (1942).

Dr. R. Schiemann, Rostock, Institut für Agrikulturchemie und Bodenkunde, Stalinplatz.

Aus dem Institut für Ernährungsforschung in Potsdam-Rehbrücke.

Zur reduktometrischen Bestimmung von Glucose in Gegenwart von Aminosäuren.

Von

K. Täufel und H. Iwainsky.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 18. Februar 1952.)

Es gilt als analytische Regel, daß die Untersuchungssubstrate bei der reduktometrischen Bestimmung von Sacchariden frei von Protein und deren Abbauprodukten sind, weil sich die letzteren in unüberblickbarer Weise an der Reaktion beteiligen und abwegige Ergebnisse verursachen können[1]. Bei einer früheren, nicht veröffentlichten Arbeit[2], die sich mit dem Chemismus der Maillard-*Reaktion*[3] beschäftigte und worüber noch zu berichten ist[4], wurden eingehendere Beobachtungen über diesen Einfluß von Aminosäuren bei der Zuckerbestimmung nach Luff-Schoorl[5] gemacht. Die Ergebnisse dürften für die Analytik der reduzierenden Zuckerarten nicht unwesentlich sein; deshalb werden sie nachstehend im Auszug mitgeteilt.

1. Versuchsmethodik.

Die Untersuchungen wurden als Modellversuche mit definierten Präparaten angesetzt. Es fanden Verwendung: Glucose (Dextropur der Deutschen Maizena-Werke Hamburg, Smp. des Osazons 204°), Glykokoll (Smp. 239°), d,l-Alanin (Smp. 296°), d-Glutaminsäure (Smp. 222°), d,l-Asparaginsäure (Smp. 269°), l-Valin* (Smp. 297°), d,l-Leucin (Smp. 294°), l-Phenylalanin (Smp. 270°), l-Tyrosin (Smp. 290°), l-Tryptophan (Smp. 287°), l-Arginin (Smp. 217°), l-Histidin (Smp. 286°), d,l-Methionin (Smp. 282°), d,l-Lysinhydrochlorid**, l-Cystin (Smp. 236°), Glycylglycin (Smp. 214°), Witte-Pepton (2 mg% Aminostickstoff), Blutalbumin (0,35 mg% Aminostickstoff).

Das Reduktionsvermögen wurde generell nach dem titrimetrischen Verfahren von Luff-Schoorl[5] (makroanalytisch) bzw. von J. H. van de Kamer[6] (halbmikroanalytisch) bestimmt.

Bei allen Versuchsreihen wurden eine Glucose-Stammlösung (1,495 g Glucosehydrat in 250 ml dest. Wasser) sowie eine solche der Aminosäuren (z. B. 0,192 g Glykokoll, 0.228 g Alanin usw. in 50 ml dest. Wasser) benutzt. Die Einwaagen der letzteren waren so bemessen, daß in gleichen Raumteilen der Lösungen äquivalente Mengen enthalten sind. Witte-Pepton und Blutalbumin fanden als 1%ige Lösung Anwendung. Soweit erforderlich, wurden die Lösungen gegen Methylrot

* Wir danken der Fa. Hoffmann-La Roche in Grenzach für die Überlassung einer Reihe dieser Präparate.

** Das Präparat stellte uns Herr Prof. Dr. J. Schormüller-Berlin zur Verfügung; wir danken dafür auch an dieser Stelle.

neutralisiert; Tyrosin (p_H 9,5) und Cystin (p_H 9,8) wurden im alkalischen Milieu herangezogen.

Es wurden jeweils 1 ml der Glucose- sowie die entsprechende Menge der Aminosäurelösung in die Luffsche Lösung (5 ml) pipettiert und mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Der Wirkungsgrad der jeweiligen Aminosäure allein wurde gesondert bestimmt. Die Ermittlung des Einflusses der Alkalität der Luffschen Lösung auf das Verhalten der Untersuchungssubstrate erfolgte in der Weise, daß jeweils 1 ml der Lösung der Hexose bzw. der Mischung Hexose/Aminosäure in die Luffsche Lösung pipettiert wurde, die durch Zusatz von gesättigter Natriumcarbonatlösung bzw. von 2 n-Natronlauge auf ein bestimmtes p_H gebracht war.

2. Ergebnisse.

Unter den gewählten Versuchsbedingungen entfalten die meisten der geprüften Aminosäuren, abgesehen von Tryptophan, Tyrosin, Histidin und Cystin, deren Eigenreduktion berücksichtigt ist, gegenüber der Lösung nach Luff kein eigenes Reduktionsvermögen. Der Einfluß von Art und Menge der Aminosäuren auf das Verhalten der Glucose ist in Tab. 1 zusammengestellt und in Abb. 1—3 für einige Vertreter graphisch aufgezeigt.

Tabelle 1. *Reduktometrisch ermittelte Menge an Glucose in Abhängigkeit von Art und Menge der zugesetzten Aminosäure.*

Zugesetzte Menge an Aminosäure in ml	0	0,125	0,250	0,500	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	3,50	4,00
	Glucose, gefunden in mg										
Glykokoll . .	4,88	4,96	5,03	5,19	5,50	5,73	5,88	6,06	6,16	6,25	6,32
Alanin . . .	4,91	4,97	5,09	5,16	5,34	5,48	5,59	5,69	5,78	5,85	5,93
Valin	4,88	—	5,05	5,15	5,27	5,35	5,44	5,53	5,58	5,65	5,70
Leucin . . .	4,83	—	4,95	5,04	5,21	5,33	5,43	5,50	5,54	5,59	5,62
Mononatrium-asparaginat .	4,90	—	5,05	5,15	5,32	5,44	5,52	5,60	5,67	5,74	5,80
Mononatrium-glutaminat .	4,88	4,94	5,00	5,10	5,24	5,34	5,38	5,52	5,60	5,66	5,72
Phenylalanin	4,37	—	—	4,55	4,70	4,84	4,95	5,03	5,12	5,20	5,24
Tyrosin . .	5,10	—	5,51	5,70	6,03	6,35	6,56	6,77	6,91	7,04	7,13
Tryptophan .	4,38	4,66	4,82	5,04	5,11	—	—	—	—	—	—
Lysin	4,88	5,00	5,10	5,29	5,58	5,83	6,03	6,25	6,45	6,66	6,88
Arginin . . .	4,98	—	—	5,25	5,45	5,63	5,80	5,93	6,07	6,21	6,33
Histidin . . .	4,58	—	—	4,70	4,80	4,89	4,95	5,02	5,09	5,13	5,16
Methionin . .	4,90	—	5,08	5,17	5,29	5,41	5,54	5,65	5,76	5,86	5,98
Cystin* . . .	4,47	4,78	5,10	5,56	6,72	7,77	8,47	—	—	—	—
Glycylglycin .	4,28	—	—	4,37	4,45	4,51	4,55	4,57	4,58	4,60	4,61
Witte-Pept..	4,70	—	—	—	4,71	—	4,72	—	4,73	—	4,75
Albumin . .	4,70	—	—	—	4,70	—	4,71	—	4,70	—	4,70

* Ohne Berücksichtigung der Eigenreduktion.

Durch besondere Versuche wurde ermittelt, daß die Alkalität der Luffschen Lösung die reduzierende Wirkung beeinflußt. Auf zusätzliche

Zugabe von 2 n Natronlauge erfolgt erst ein Anwachsen und nach Überschreiten eines Maximums ein Abfallen derselben. Dies gilt sowohl für die reine Lösung von Glucose wie auch für die Modellmischungen. Um

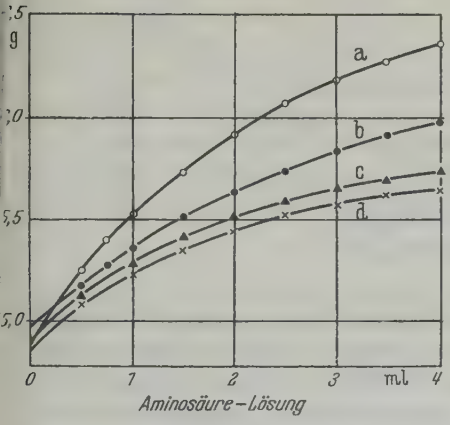


Abb. 1.

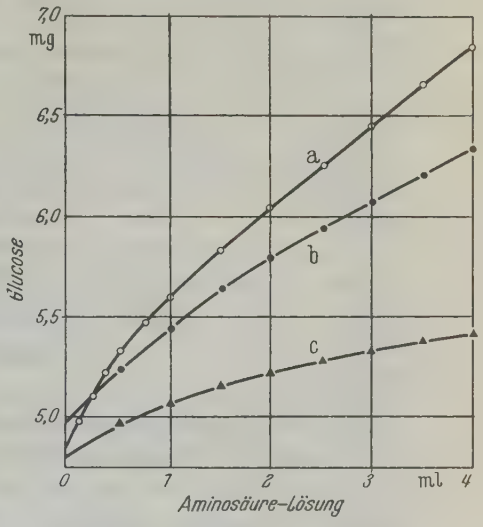


Abb. 2.

Abb. 1. *Änderung des Reduktionsvermögens von Glucose bei Anwesenheit von verschiedenen Aminosäuren.* Kurve a: Glykokoll. Kurve b: Alanin. Kurve c: Valin. Kurve d: Leucin.

Abb. 2. *Änderung des Reduktionsvermögens von Glucose bei Anwesenheit von verschiedenen Aminosäuren.* Kurve a: Lysin. Kurve b: Arginin. Kurve c: Histidin.

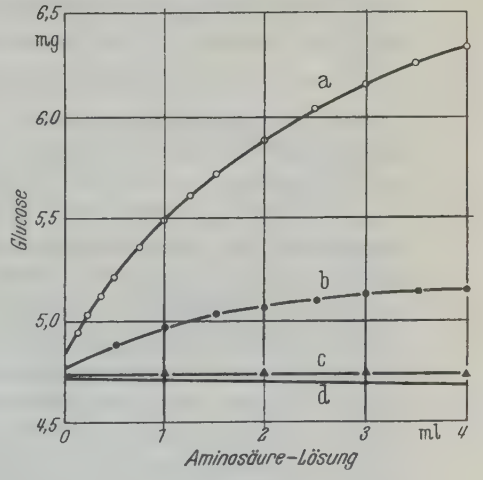


Abb. 3.

Abb. 3. *Änderung des Reduktionsvermögens von Glucose bei Anwesenheit von Glykokoll, Glycylglycin,* WITTE-*Pepton bzw. Albumin.* Kurve a: Glykokoll. Kurve b: Glycylglycin. Kurve c: WITTE-Pepton. Kurve d: Albumin.

diese sekundären Wirkungen auszuschalten, wurde der Alkaligehalt der LUFFschen Lösung bei allen Versuchen gleichbleibend festgelegt.

Aus Tab. 1 sowie Abb. 1—3 geht hervor, daß alle Aminosäuren — unabhängig davon, ob sie sich der LUFFschen Lösung gegenüber indifferent oder aktiv verhalten — die Reduktionswirkung der gleichzeitig

anwesenden Glucose in unterschiedlichem Ausmaß erhöhen; bestimmend dafür sind ihre Art und Menge. Für den besonderen Fall, wenn nämlich auf 1 ml Glucose- jeweils 4 ml Aminosäurelösung zugesetzt werden, stellen sich die Verhältnisse gemäß Tab. 2 folgendermaßen dar:

Tabelle 2. *Erhöhung des Reduktionsvermögens von Glucose (1 ml) bei Zugabe von je 4 ml Lösung einer Aminosäure.*

Aminosäure	Erhöhung des Reduktionswertes %	Aminosäure	Erhöhung des Reduktionswertes %
Glykokoll . . .	28,5	Mononatriumasparaginat.	18,5
Alanin	21	Mononatriumglutaminat .	17
Valin	19	Phenylalanin	20
Leucin.	17	Tyrosin	39
Lysin	41	Glycylglycin	7,5
Arginin	21	Witte-Pepton	1
Histidin	12	Albumin	0
Methionin . . .	27		

Nach Tab. 2 gewinnt es den Anschein, daß die niedrigen Glieder aus den Reihen der Monoaminomonocarbonsäuren und der Monoaminodicarbonsäuren jeweils einen stärkeren Effekt entfalten als die höheren. Auffällig hoch ist der Einfluß von Lysin und von Tyrosin. Cystin ist nicht in Tab. 2 aufgenommen, weil es allein stärker reduziert als im Gemisch mit Glucose. Beim Dipeptid Glycylglycin ist der Einfluß relativ gering; er wird bei Witte-Pepton und bei Albumin praktisch Null.

3. Auswertung der Ergebnisse.

Die Versuchsergebnisse lehren, daß bei der reduktometrischen Glucosebestimmung nach Luff-Schoorl in Gegenwart von Aminosäuren sekundäre Umsetzungen stattfinden, die sich in einer art- und mengenspezifischen Erhöhung der Reduktionswirkung ausprägen und damit Glucose vortäuschen. Bei einigen Aminosäuren (Tryptophan, Tyrosin, Histidin, Cystin) wird dieser Effekt von einem zweiten — einer mehr oder weniger starken Eigenreduktion — überlagert.

Für die Analytik der Zucker sind diese Beobachtungen von Belang. Die Ausschaltung dieses Einflusses, etwa durch Heranziehung von Korrekturfaktoren, erweist sich als nicht möglich, da in den Untersuchungssubstraten Art und Menge der Aminosäuren praktisch immer unbekannt sind. Es ist deshalb generell Sorge dafür zu tragen, daß die Versuchslösungen frei von Aminosäuren sind. Die Heranziehung der üblichen Fällungsmittel für Eiweiß stellt ihre Entfernung nicht sicher.

Wenn man die Verhältnisse theoretisch betrachtet, dann kann man folgern, daß die durch die Aminosäure erhöhte Reduktionswirkung der Glucose bei der Zuckerbestimmung nach Luff-Schoorl auf einer primären Überführung der Aldohexose in eine labilere, der Oxydation leichter

zugängliche Form beruht. Ist dies der Fall, dann ist zwanglos mit sekundären Umsetzungen zu rechnen. Es erscheint nicht abwegig, anzunehmen, daß solche Prozesse auch der Ausgangspunkt für die Bildung von „Melanoidinen" sind, die bei der Wechselwirkung zwischen reduzierenden Zuckerarten und Aminosäuren entstehen. Mit diesen Überlegungen wird man an den Chemismus der „MAILLARD-Reaktion" herangeführt. Die Angaben des Schrifttums, wonach diese Reaktion nur bei ausreichend fortgeschrittenem Proteinabbau eintritt[7], steht im Einklang mit den Beobachtungen, daß WITTE-Pepton und Albumin einen reduktionssteigernden Effekt nicht entfalten.

Ob die mitgeteilten Befunde sich in irgendeiner Weise beim intermediären Zuckerstoffwechsel auswirken, bedarf eingehender Prüfung; Untersuchungen in dieser Richtung sind im Gange.

4. Zusammenfassung.

a) Unter Versuchsbedingungen, wie sie bei der reduktometrischen Zuckerbestimmung nach LUFF-SCHOORL vorliegen, wird die Reduktionswirkung von Glucose in art- und mengenspezifischem Ausmaß durch Aminosäuren gesteigert.

b) Dipeptide zeigen einen wesentlich geringeren, Polypeptide (WITTE-Pepton) und Albumin praktisch keinen analytisch faßbaren Einfluß.

c) Die reduktionssteigernde Wirkung der Aminosäuren täuscht analytisch Glucose vor. Reduktometrische Zuckeruntersuchungen nach LUFF-SCHOORL setzen deshalb die Abwesenheit von Aminosäuren im Untersuchungssubstrat voraus.

d) Die experimentellen Befunde werden im Hinblick auf den Chemismus der „MAILLARD-Reaktion" kurz erörtert.

Literatur.

[1] NEUBERG, C., u. M. KOBEL: Biochem. Z. **238**, 226 (1931). — [2] IWAINSKY, H.: Modellversuche über die Wechselwirkung zwischen Proteinen und Kohlenhydraten bei erhöhter Temperatur. Dipl.-Arbeit Techn. Univ. Berlin-Charlottenburg 1950. — [3] MAILLARD, L. C.: Compt. rend. **154**, 66 (1912); vgl. diese Z. **71**, 198 (1927). — [4] IWAINSKY, H.: Analytische, insbesondere chromatographische Studien über die Melanoidinbildung. Dissertation Techn. Universität Berlin-Charlottenburg 1951. — [5] SCHOORL, N.: Z. Unters. Lebensmittel **57**, 566 (1929); Chem. Weekblad **1929**, 130; vgl. diese Z. **82**, 101 (1930). — [6] VAN DE KAMER, J. H.: Chem. Weekbl. **1942**, 585. — [7] KOSTYTSCHEW, S., u. W. BRILLIANT: Z. physiol. Chem. **91**, 372 (1913; **127**, 224 (1923). — SHIGA and NAOSHI: J. Biochemistry **25**, 607 (1937); **27**, 307 (1938).

Prof. Dr. K. TÄUFEL, Potsdam-Rehbrücke, Straße der Freiheit 114—116.

Berichte über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur. Robert Flatt: *Précis d'analyse qualitative*. 237 Seiten mit 23 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. Verlag F. Rouge & Cie., SA, Lausanne 1949. Preis DM 30,—.

Das Buch soll der Ausbildung von Studierenden dienen und beschäftigt sich daher im ersten Teil mit ihrer Einführung in die allgemeine Chemie, wie Dissoziation, Oxydation, Reduktion usw. Dabei sind zahlreiche Aufgaben eingestreut, die den Benutzer zum selbständigen Durcharbeiten der Probleme veranlassen sollen. Anschließend werden Fragen des praktischen Arbeitens, wie Filtrieren, Glühen, Flammenfärbung besprochen, die durch einführende Versuche abgeschlossen werden. Der zweite Teil beschäftigt sich mit den Reaktionen der Kationen und Anionen im Sinne des klassischen Analysenganges. Die „selteneren" Elemente werden nicht besprochen. Durch Tabellen wird ein besserer Überblick über das Verhalten der einzelnen Elemente in den verschiedenen Gruppen erstrebt. In einem dritten Teil wird der Gang der Analyse besprochen. Nach Angaben über die Durchführung der Vorproben folgt das Aufsuchen der Kationen und der Anionen, wobei abschließend die Untersuchung unlöslicher Stoffe und komplexer Verbindungen erörtert wird. Die Darstellung zeichnet sich durch Klarheit und Übersichtlichkeit aus. Allerdings fehlt ein Sachverzeichnis. Die Ausstattung ist vorzüglich. A. Gehring.

H. Siebeneck: *Viskosimetrische Tabellen und Tafeln*. 2. Auflage. IV, 96 Seiten mit 6 Abbildungen und 4 Tafeln. Naturwissenschaftlicher Verlag vorm. Gebrüder Borntraeger, Berlin 1951. Preis geb. DM 21,—.

Wie im Vorwort bemerkt, erlaubt das vorliegende Tabellenwerk ohne umständliche Meßverfahren eine rasche Kontrollmöglichkeit der Viscositäts-Temperaturbeziehungen von Schmierstoffen. Die ersten Abschnitte umfassen die Werte für Viscositätsindex und Polhöhe, während am Schluß die heute üblichen Verfahren der Zähigkeitsmessung kurz erläutert werden. Beigefügte Tafeln auf durchsichtigem Papier ermöglichen ferner die Ermittelung der wichtigsten Daten auf nomographischem Wege.

F. X. Mayer und A. Luszczak: *Absorptions-Spektralanalyse*. XIV, 238 Seiten mit 74 Abbildungen. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1951. Preis geb. DM 14,—.

Auf etwa 230 Seiten geben die Verfasser einen Überblick über die Absorptions-Spektralanalyse. Nach einem theoretischen Teil, der die Grundlagen der Colorimetrie und Spektralphotometrie umfaßt, werden in dem praktischen Teil die Technik und die Anwendung der Absorptions-Spektralanalyse ausführlich beschrieben. Das Büchlein ist für den Spektralanalytiker unentbehrlich.

M. W. Porter und R. C. Spiller: *The* Barker *Index of Crystals*, Band I, 1. Teil, IX, 250 Seiten; 2. Teil, X, 1027 Seiten. Verlag W. Heffer & Sons Ltd., Cambridge 1951. Preis geb. £ 6,—.

Teil 1 dieses ausgezeichneten Tabellenwerkes führt den Benutzer zunächst in die analytische Geometrie und Goniometrie des tetragonalen, hexagonalen, tri-

gonalen und orthorhombischen Kristallsystems ein; daran schließt sich eine Tafel der Multipla der hierzu benötigten Tangensfunktionen der Winkel von 5°00′ bis 82°57′ an. Zum Schluß findet man eine alphabetische Anordnung der in diesen Kristallsystemen auftretenden Verbindungen und Mineralien sowie eine Schmelzpunktstabelle.

Teil 2 liefert die ausführliche Beschreibung der zu obenerwähnten Systemen zugeordneten Kristalle, wobei auch hier die zugehörigen Elemente, Verbindungen und Mineralien im einzelnen aufgeführt werden. O. Fuchs.

Die Grundzüge der Präzisions-Colorimetrie werden von C. F. Hiskey und J. G. Young[1] nochmals behandelt. Über Einzelheiten des Verfahrens und verschiedene Anwendungen ist wiederholt berichtet worden[2]. Bei colorimetrischen Absorptionsmessungen ist zu unterscheiden zwischen einer absoluten und einer relativen Methode. Bei der ersteren wird das Absorptionsgesetz mit nur geringen Abweichungen befolgt, während dieselben bei der letzteren sehr erheblich sind. Es ist hierbei für Substanzen mit hoher Absorption eine beträchtliche Lichtintensität notwendig, was am einfachsten durch Verbreiterung des Spalts erreicht wird. Die hierdurch verursachte Verbreiterung des Bandenausschnitts hat eine Abweichung vom Absorptionsgesetz zur Folge. Die Verfasser untersuchen nun die Bedingungen zur Erzielung größter Genauigkeit. Der Verlauf der Absorption bei wachsender Konzentration ist kein linearer, sondern durch eine Kurve mit abnehmender Neigung gegeben; diese besitzt ein Maximum, in dem die relative Abweichung unendlich groß ist. Der Absorptionskoeffizient ist nicht konstant, sondern integriert sich aus dem Produkt von Neigungsabnahme und Konzentrationszunahme: $a' \times c$; es gilt, das Maximum dieses Ausdrucks aufzusuchen. Für die Absorption gilt:

$$A = -\log I/I_0 = a_m bc,$$

wobei I und I_0 die beiden Lichtintensitäten, b die Schichtdicke, c die Konzentration und a_m die mittlere Kurvenneigung bedeuten. Als Beispiel ist eine Auswertung von *Anthracen* durchgeführt. Kurven und Tabellen zeigen Spaltbreite und Bandenbreite, eine dazugehörige Schar von Absorptionskurven, den Verlauf des Produkts $a' \times c$ und dessen Maximum. Bei der Relativmessung wird eine Formel für den mittleren Fehler dc/c gegeben; eine Untersuchung der Spaltbeziehungen ergibt zunächst eine Formel für die Absorption, welche die Integrale ihrer Abhängigkeitsfaktoren enthält. Dann wird der Energieverlauf quer über den Spalt graphisch durch Dreiecksflächen wiedergegeben. Die Absolut- und die Relativmethode unterscheiden sich auch im Verlauf der Basislinie dieser Intensitätsdreiecke.

R. Poetzelberger.

Oberflächenchromatographie. Unter dieser Bezeichnung beschreiben J. E. Meinhard und N. F. Hall[3, 4] in 2 Veröffentlichungen eine besondere Technik der Chromatographie, die in der Anwendung des Adsorbens in Form einer flachen Pulverschicht (an Stelle der üblichen „Säule"), und zwar auf Objektträgern als Unterlage, besteht und die besonders bei Mikromengen Vorteile bieten soll. Als Adsorbens wird Aluminiumoxyd „nach Brockmann" empfohlen. Zu seiner Fixierung und zur Erzielung einer gleichmäßigen, starren Oberfläche ist ein Binder (Celite + Amioca[5]) erforderlich, zu dessen Herstellung und Gebrauch die Verfasser

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1196 (1951). Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn, N.Y.

[2] Vgl. diese Z. **130**, 459 (1950); **132**, 372 (1951); **134**, 454 (1951); **135**, 354 (1952).

[3] Analytic. Chemistry **21**, 185 (1949) (Univ. of Wisconsin, Madison 6, Wis.).

[4] Analytic. Chemistry **22**, 344 (1950) (Univ. of Wisconsin, Madison 6, Wis.).

[5] Stärkeprodukt der „National Starch Products Co.", hauptsächlich aus Amylopektin bestehend.

wie folgt verfahren: 3,5 g Celite, 0,3 g Amioca und 6,2 g Al_2O_3 werden gut gemischt und mit 18 ml dest. Wasser durchfeuchtet. Die Mischung wird unter Rühren bis zur völligen Koagulation auf dem Wasserbad erwärmt, das Koagulat erkalten gelassen, mit zusätzlichen 2,5 ml Wasser zerrieben, bis eine dicke Paste entsteht, und letztere mittels eines Spatels gleichmäßig 2 mm — nach der späteren Arbeit nur 0,5 mm — dick auf sorgfältig gereinigte Objektträger aufgetragen. Man kann sowohl bei gewöhnlicher Raumtemperatur als auch bei etwa 90° trocknen; ein langsamer Trockenprozeß führt zu etwas glatterer Oberfläche, die sich übrigens in jedem Fall von guter mechanischer Festigkeit und auch gegen wäßrige oder organische Flüssigkeiten resistent zeigt.

Beim eigentlichen chromatographischen Prozeß wird der Probetropfen — etwa wie bei der Papierchromatographie — mittels einer Capillarpipette von 5—8 mm^3 Fassungsvermögen, der „Entwickler" mittels einer umgebauten medizinischen Tropfpipette aufgebracht. Die letztere stellt man sich durch Austausch des normalen Gummihütchens gegen ein kurzes Stück Gummischlauch her, dessen oberes Ende durch eine ganz kurze (wenige Zentimeter), dicht gestopfte (jedoch oben offene) Al_2O_3-Säule gebildet wird. Die Pipette wird durch Zusammenquetschen des Zwischengummis gefüllt; der Al_2O_3-Abschluß gestattet ein gleichmäßig langsames Ausfließen. Die capillar ausgezogene Spitze wird genau auf die Auftupfstelle der Probe aufgesetzt, bis sich die feuchte Kreisfläche den Kanten des Objektträgers nähert. Die Zonen können z. B. durch Begasen mit NH_3, H_2S oder Joddampf, bei getrockneten Objektträgern mit gutem Erfolg auch durch Jod in 0,85%iger CCl_4-Lösung sichtbar gemacht werden. Weitere Nachweisverfahren, quantitative Gesetzmäßigkeiten, deren analytische Auswertung sowie die besonderen Einflüsse einzelner Versuchsfaktoren werden (vorwiegend am Beispiel einer Fe(III)-Zn-Trennung) eingehend behandelt.

In ihrer zweiten Arbeit[1], in der vor allem mikroanalytische Gesichtspunkte in den Vordergrund treten, beschreiben die Verfasser Varianten und Verbesserungen der apparativen Hilfsmittel und der Arbeitstechnik. Besondere Erwähnung finden die Anfertigung und Handhabung genau definierter, aufeinander abgestimmter Mikropipetten[2], eines einfachen Mikrozerstäubers zum Aufbringen von — gleichfalls neu angegebenen — Farbreagenzien sowie die möglichst exakte Ausmessung der Kreiszonen bzw. ihrer Radien, die die Grundlage von Überlegungen über den Zonenwanderungsmechanismus bilden. Dieser rechnerisch-theoretischen Behandlung der Effekte ist ein namhafter Abschnitt der Arbeit gewidmet. Die hierbei gewonnenen Ableitungen werden durch Versuchsreihen an Nickel- und Kupferchlorid belegt, wobei sich umgekehrt auch wieder Richtpunkte für die praktische Analyse ergeben. Bezüglich der vielen Einzelheiten sei auf die Originalarbeit hingewiesen. R. Klockmann.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Die Bestimmung des Ozons auf jodometrischem Wege überprüfen E. D. Boelter, G. L. Putnam und E. J. Lash[3] für Ozongehalte von 4—20% und vergleichen die Resultate mit den aus der Gasdichte ermittelten Werten. Hierbei zeigt sich, daß KJ-Lösungen im p_H-Bereich von 2,3—12,3 zuverlässig reagieren, daß es jedoch erforderlich ist, vor der Titration mit $Na_2S_2O_3$ durch Zusatz von H_2SO_4

[1] Analytic. Chemistry 22, 344 (1950) (Univ. of Wisconsin, Madison 6, Wis.).

[2] Zwecks einer genauen Festlegung des Volumverhältnisses Probe : Entwickler.

[3] Analytic. Chemistry 22, 1533 (1950). University of Washington, Seattle, Wash.

ınzusäuern. Die Fehler sind fast stets negativ und nicht größer als etwa —2% relativ. In saurer KJ-Lösung, auch in mit größeren Mengen $AlCl_3$ versetzter, treten stets positive Fehler bis zu rund 50% auf, die teilweise auf Lichtwirkung zurückzuführen sind. $AlCl_3$-Zusatz bis zu 0,05 n bedingt keine Störung. W. Geilmann.

Zur Bestimmung von Superoxydsauerstoff, z. B. in KO_2 (zum Unterschied von Peroxydsauerstoff, z. B. K_2O_2) arbeiteten E. Seyb jr. und J. Kleinberg[1] folgendes Verfahren aus: Superoxyd wird in festem Zustande durch eine Mischung von Eisessig und Diäthylphthalat in Peroxyd umgewandelt. Der freiwerdende Sauerstoff wird in der Gasbürette gemessen. Peroxyd wird nicht angegriffen. Der Gesamtsauerstoff von (Superoxyd + Peroxyd) bzw. der restliche Sauerstoff im Peroxyd wird katalytisch mit einer Lösung, die 1 Mol Salzsäure und 3 Mol Eisen(III)-chlorid im Liter enthält, freigesetzt und bestimmt.

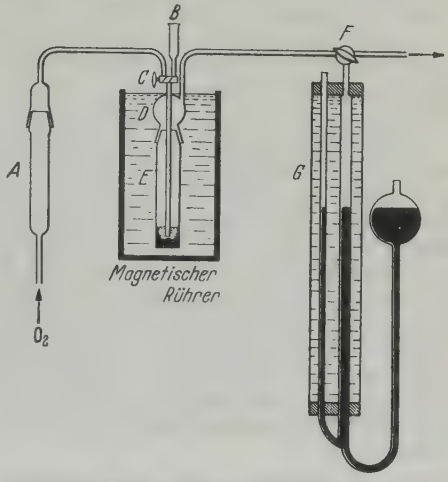


Abb. 1. Apparat zur Bestimmung von Superoxydsauerstoff nach Seyb und Kleinberg.

Die Einwaage von 0,1—0,2 g bringt man unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit (in einem mit Magnesiumperchlorat beschickten Gefäß) in das etwa 100 ml fassende Zersetzungsgefäß *E* (Abb. 1), verschließt es mit der Haube *D* und leitet Sauerstoff durch, der in *A* mit Magnesiumperchlorat getrocknet wird. Dann läßt man genau 5 ml Diäthylphthalat, sodann allmählich innerhalb 10— 15 min genau 10 ml einer Mischung von 8 Vol.-Teilen Eisessig und 2 Vol.-Teilen Diäthylphthalat unter magnetischem Rühren durch den Trichter *B* zulaufen. Das Gefäß *E* befindet sich dabei in dem auf 0°C gehaltenen Thermostaten. Den entwickelten Sauerstoff fängt man in der Gasbürette *G* auf und liest wie üblich ab. In ähnlicher Weise kann die Bestimmung des Gesamtsauerstoffs mit katalytischem Gemisch, wie oben erwähnt, durchgeführt werden.

Zur indirekten Bestimmung von Natrium in Natriumzinkuranylacetat erwies sich, wie W. M. McNabb, J. Fr. Hazel und H. F. Dantro[2] mitteilen, ein Bleireduktor[3] als sehr geeignet, da mit ihm 6wertiges Uran ausschließlich zu 4wertigem Uran reduziert wird, das man dann mit Bichromatlösung titriert. Für geringe Mengen von 1—3 mg wird neben der normalen Form des Reduktors auch eine kleine Ausführungsart angegeben. Diese besteht aus einem Trichter von 6,25 cm Durchmesser und längerer Ablaufröhre, der mit Gummistopfen auf eine 250 ml-Saugflasche aufgesteckt und über einem Glaswollenbausch fast bis oben mit granuliertem Blei gefüllt ist. Zur Analyse löst man das in üblicher Weise gefällte Natriumzinkuranylacetat mit 50 ml Säurelösung, die aus 3,5 ml 36 n Schwefelsäure, 14,5 ml 12 n Salzsäure und 40 ml Wasser angesetzt ist, saugt die Lösung mit der Geschwindigkeit von 80—100 Tropfen/min durch den Bleireduktor hindurch und

[1] Analytic Chemistry **23**, 115 (1951). University of Kansas, Lawrence, Kan.

[2] Analytic. Chemistry **23**, 1325(1951). University of Pennsylvania, Philadelphia, Pa.

[3] W. D. Cooke, J. Fr. Hazel und W. M. McNabb, Analytic. Chemistry **22**, 654 (1950); vgl. diese Z. **132**, 56 (1951).

fängt in 20 ml einer 5%igen Eisenalaunlösung auf. Den Reduktor wäscht man mit je 10 ml verdünnter Salzsäure (1 : 15) 5mal durch und titriert die durchgelaufene Gesamtmenge mit 0,05 n Kaliumbichromatlösung wie früher angegeben[1]. Aus dem festgestellten Uran(IV)-Gehalt berechnet man den Natriumgehalt. Die Resultate sind für 3—6 mg Na auf etwa ± 0,3%, für 1 mg Na auf ± 1% genau. H. Zellner.

Eine neue maßanalytische Methode zur Kaliumbestimmung wird von I. V. Tananaev und A. S. Kozlov[2] vorgeschlagen. Bei der Untersuchung der Löslichkeit in Systemen $CdSO_4$-$Li_4Fe(CN)_6$-H_2O und $CdSO_4$-$K_4Fe(CN)_6$-H_2O wurde gefunden, daß im ersten System das wenig lösliche $Cd_2Fe(CN)_6$ gebildet wird, im zweiten, je nach dem Verhältnis $K_4Fe(CN)_6$: $CdSO_4$, 3 Salze: $Cd_2Fe(CN)_6$, 5 $Cd_2Fe(CN)_6$. 4 $K_4Fe(CN)_6$ und $Cd_2Fe(CN)_6$. $K_4Fe(CN)_6$. Hierbei zeigte sich, daß in $Li_4Fe(CN)_6$-Lösung K-Ionen durch $Cd_2Fe(CN)_6$-Suspension adsorbiert werden. Die neue maßanalytische Methode zur K-Bestimmung beruht auf Zugabe einer bestimmten Menge $CdSO_4$ und eines Überschusses von $Li_4Fe(CN)_6$ zu der zu untersuchenden K-Lösung und anschließender Titration von $Fe(CN)_6^{4-}$ mit $KMnO_4$ im Filtrat. Die Methode wurde angewandt bei der Bestimmung von Kalium in Salzsolen. Die Auswertung der Versuchsergebnisse erfolgt an Hand einer Eichkurve. — Man gibt zu 20 ml 0,1 mol. $CdSO_4$-Lösung die zu untersuchende Probe und 20 ml 0,1 mol. $Li_4Fe(CN)_6$-Lösung und verdünnt mit Wasser bis 149 ml. Nach 15 min Schütteln versetzt man das Gemisch mit 1 ml 1 mol. $Ca(NO_3)_2$-Lösung (um den kolloiden Niederschlag auszuflocken) und filtriert oder zentrifugiert. 100 ml Filtrat werden mit H_2SO_4 angesäuert und mit $KMnO_4$-Lösung titriert. Die Eichkurve ist eine Gerade, deren Neigung der Zusammensetzung des Niederschlages 5 $Cd_2Fe(CN)_6$. 4 $K_4Fe(CN)_6$ entspricht. Natrium stört nicht bei Mengen bis 0,5 g in der zu untersuchenden Substanz. Ammonium-, Rubidium-, Cäsium- und Schwermetall-Ionen stören die Bestimmung. A. Trofimow.

Für die reduktometrische Bestimmung von Kupfer, Antimon und Zinn mit Chrom(II)-salzlösung stellten J. J. Lingane und Cl. Auerbach[3] die besten Titrationsbedingungen fest. Die Titrationen wurden potentiometrisch in einer luftfreien CO_2-Atmosphäre ausgeführt. Indicatorelektrode war blanker Platindraht oder (für die Zinntitration) eine Quecksilberelektrode. Als Bezugselektrode diente die gesättigte Kalomelelektrode, die Brücke war mit 0,5 m Schwefelsäure gefüllt. Als Maßflüssigkeit diente 0,1 n Chrom(II)-sulfatlösung in 0,5 m Schwefelsäure[4], deren Titer gegen salzsaure $CuCl_2$-Lösung von bekanntem Gehalt eingestellt wurde. Die Versuche ergaben, daß man *Kupfer* in Lösungen titrieren kann, die Wasserstoffionen in 5 molarer und Chlor-Ionen in 0,1—5 molarer Konzentration, oder Chlor-Ionen in 5 molarer und Wasserstoffionen in 0,1—5 molarer Konzentration enthalten. Man kann bei Raumtemperatur oder bei 85° C titrieren, die Genauigkeit der Ergebnisse ist nur durch die Genauigkeit der Bürettenablesung begrenzt. Das Titrationsende wird durch den starken Potentialsprung angezeigt, der der Reduktion von Cu(II) zu Cu(I) entspricht. Ein zweiter, der Reduktion zu Cu-Metall entsprechender kleinerer Potentialsprung ist nur bei Raumtemperatur zu beobachten. Er eignet sich schlechter für die Titration. — Für die Titration von *Antimon* sind die besten Titrationsbedingungen eine Temperatur von 85° C, eine Chlor-Ionen-

[1] W. D. Cooke, J. Fr. Hazel und W. M. McNabb, Analytic. Chemistry **22**, 654 (1950); vgl. diese Z. **132**, 56 (1951).

[2] Ž. anal. Chim. **6**, 149 (1951) [Russisch].

[3] Analytic. Chemistry **23**, 986 (1951). Harvard University, Cambridge 38, Mass.

[4] Vgl. J. J. Lingane und R. L. Pecsok, Analytic. Chemistry **21**, 622 (1949); vgl. diese Z. **131**, 375 (1950).

konzentration von 1—5 molar und wenigstens 4 molare Wasserstoffionenkonzentration. — *Zinn* kann an Platinelektroden nur unter Zugabe von Wismutsalz titriert werden, das die Reduktion von Sn(IV) zu Sn(II) beschleunigt. Besser titriert man an einer Quecksilberelektrode und erhält in 5 m Salzsäure bei 85° C auf ± 0,2% genaue Resultate, wenn 150 mg Sn in einem Volumen von 100 ml zugegen sind. 6 mg Sn können noch auf ± 1% genau festgestellt werden. Sb und Bi verhindern die Sn-Bestimmung an der Quecksilberelektrode. — *Antimon(V)-Kupfer(II)-Mischungen* können in 7 m Salzsäure bei 85° C titriert werden. Der erste (kleine) Potentialsprung entspricht dem Übergang Sb(V)—Sb(III) und gestattet eine auf ± 5% genaue Bestimmung von 60—150 mg Sb in 120 ml Lösung, wenn nicht mehr als die 100fache Cu-Menge zugegen ist. Bis zu 60 mg Eisen in 100 ml Lösung stören nicht. — *Antimon(V) kann neben Zinn (IV)* in 5 m Salzsäure bei 85° zur Sb(III)-Stufe titriert werden. 60—150 mg Sb können in 100 ml Lösung neben bis zu 6 g Zinn auf ± 0,5% genau bestimmt werden. Es ist noch die Titration von 1 mg Sb neben 150 mg Sn auf ± 1% genau möglich. Umgekehrt kann man 60 bis 150 mg Sn neben 6 mg Sb in einem Volumen von 100 ml auf ± 0,2% genau bestimmen; die Genauigkeit sinkt, wenn mehr Antimon zugegen ist oder wenn kleinere Zinnmengen zu titrieren sind. — *Kupfer(II)-Zinn(IV)-Gemische* können in 5 m Salzsäure bei 85° C mit Pt-Elektrode unter Zusatz von Bi-Salz analysiert werden. Der erste Potentialsprung entspricht der Reduktion Cu(II) zu Cu(I), der zweite Sprung der Reduktion Sn(IV) zu Sn(II) und der dritte Sprung der Reduktion Bi(III) zu Metall. Man kann nach 6 mg Cu neben 150 mg Sn auf ± 1% genau bestimmen, größere Kupfermengen werden genauer (auf ± 0,2% oder noch besser) gefunden. Die Titration von 60—150 mg Zinn neben 150 mg Cu gelingt noch mit einer Genauigkeit von 0,5%, ist weniger Cu zugegen, so erhöht sich die Genauigkeit. 15 mg Sn können neben 150 mg Cu nur auf ± 4% genau bestimmt werden. Das Verfahren eignet sich also nur zur Bestimmung von Zinn in Legierungen mit mehr als 30% Sn-Gehalt. A. Kurtenacker.

Zur Schnellbestimmung von Magnesium fällt man nach A. E. Willson[1] vorhandenes Calcium als Oxalat und gibt dann ohne vorheriges Filtrieren Oxin zu. Darauf wird das Oxin entweder im Niederschlag oder in der überstehenden Lösung bestimmt. Fe, Al usw. werden durch Komplexbildner in Lösung gehalten.

Reagenzien: Oxalsäure-Weinsäure-Lösung: Man löst 3 g Oxalsäure und 25 g Weinsäure in 75 ml Wasser und verdünnt auf 100 ml. — Calcium-Lösung: 2,5 g $CaCO_3$ werden im 1 l-Meßkolben mit 100 ml Wasser und 5 ml konz. Salzsäure versetzt. Nach Auflösung verdünnt man zur Marke. — Waschlösung: 500 ml 10%ige Ammoniaklösung werden mit 500 ml 95%igem Alkohol gemischt. — Eisenchlorid-Essigsäure-Reagens: 20 g $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ löst man in 4 l Wasser, die 20 ml Eisessig enthalten. — Sulfanilsäurelösung: Eine Lösung von 1,72 g Sulfanilsäure in 60 ml Essigsäure wird mit Wasser auf 200 ml verdünnt. — Natriumnitrit-Lösung: 1,425 g Natriumnitrit werden in 500 ml Wasser gelöst. — Magnesium-Standardlösung: Man löst 1,7638 g Magnesiumacetattetrahydrat in 1 l dest. Wasser. Diese Lösung enthält 0,200 mg Mg je ml.

Analysenmethoden: Fällung des Magnesiums: Eine 0,050—0,550 mg Mg enthaltende Menge der Probelösung pipettiert man in ein kalibriertes 12 cm-Zentrifugenglas, fügt 1 ml der Oxalsäure-Weinsäure-Lösung und 1 Tropfen 0,65%iger Bromthymolblaulösung zu, verdünnt mit Wasser auf 6 ml, bringt für 1 min in ein Wasserbad von 95° und fügt so viel starke Natronlauge und konzentrierte Salzsäure zu, daß die Lösung gegen Bromthymolblau gerade noch sauer ist. Zu der noch heißen Lösung fügt man 5 Tropfen 5%ige KCN-Lösung und 1,0 ml 0,25 n

[1] Analytic. Chemistry **23**, 754 (1951). Citrus Experiment Station, Lake Alfred, Fla.

Natronlauge im Überschuß und mischt gut. Die Lösung soll jetzt ein Volumen von 9 ml haben. Man setzt 1,00 ml 1%ige alkoholische Oxinlösung zu, rührt, bis verstärkte Trübung das Ausfallen des Magnesiumoxinats anzeigt, was nach etwa 30 sec. der Fall ist, und läßt 1 Std bei Zimmertemperatur stehen. Gleichzeitig mit den Proben versetzt man eine Serie von Standardlösungen mit 0,0, 0,2, 0,4, 0,6 mg Mg mit 2 ml Ca-Reagens, verdünnt auf 5 ml und behandelt weiter wie angegeben.

Bestimmung von Mg aus dem Niederschlag (Niederschlagsmethode): Man spült den Niederschlag mit 1 ml 95%igem Alkohol von der Zentrifugenglaswand und vom Glasstab herunter, zentrifugiert bei 3000 Umdrehungen pro Minute 10 min lang, gießt die überstehende Flüssigkeit ab, stellt das Zentrifugenglas umgekehrt auf Filtrierpapier und läßt wenige Minuten trocknen. Dann rührt man mit 10 ml Waschlösung auf, zentrifugiert wieder, trennt von der Flüssigkeit, läßt trocknen, wäscht den Niederschlag mit der Eisenchlorid-Essigsäure-Lösung in ein Meßgefäß und füllt mit der Lösung auf 50 ml auf. Nach 30 min und vollständiger Auflösung des Niederschlages mißt man die Lichtabsorption bei 650 mμ gegen die klare Reagenzienlösung.

Bestimmung von Mg aus dem Überschuß von Oxin (Oxinüberschußmethode): Nach der Fällung entfernt man den Rührstab, läßt einige Sekunden stehen, füllt zur 10 ml-Marke mit Wasser auf, mischt, entfernt den Rührstab wieder und zentrifugiert 10 min bei 3000 Umdrehungen pro Minute. 1 ml der klaren Flüssigkeit pipettiert man in einen 100 ml-Meßkolben, gibt 5 ml 1 n Salzsäure, 55 ml H_2O (entstehende Blausäure schadet nichts), 1 ml Sulfanilsäure- und 1 ml Natriumnitritlösung zu, mischt gut durch, läßt 15 min stehen, mischt 20 ml 2 n Natronlauge zu, läßt 10 min stehen, füllt zur Marke auf und mißt die Absorption bei 425 mμ.

Zu jeder Versuchsreihe müssen gleichzeitig die Standardbestimmungen durchgeführt werden, da die zu verschiedenen Zeiten aufgenommenen Kalibrierungskurven etwas voneinander abweichen.

Die Fällungsdauer hat praktisch keinen Einfluß auf das Ergebnis. — Kleine Mengen (bis 100 μg) Fe, Cu und Al stören bei Anwendung der Fällungsmethode nicht. — Calciumarmen Proben setzt man zweckmäßigerweise wie den Standardlösungen Calcium zu.

Die Methode wurde zur Mg-Bestimmung von *Citrusblättern* angewendet.

W. Dewald.

Zur quantitativen Trennung des Strontiums von Calcium eignet sich nach K. A. Kobe und W L. Motsch[1] die Behandlung der trockenen Nitrate der beiden Metalle mit dem Monobutyläther des Äthylenglykols (Butyl-Cellosolve), in welchen $Ca(NO_3)_2$ leicht, $Sr(NO_3)_2$ dagegen fast nicht löslich ist. Ein qualitatives Trennungsverfahren des Strontiums von Calcium auf Grund dieser Löslichkeitsunterschiede ist bereits von H. H. Barber[2] vorgeschlagen worden. Die Monomethyl- oder Monoäthyläther des Äthylenglykols sind als Extraktionsmittel weniger gut geeignet als der Monobutyläther. Zur Reinigung und Entwässerung des Handelsproduktes wird es im Vakuum unter Verwendung einer Vigreux-Kolonne destilliert, wobei man die ersten 15% und die letzten 10% des Destillates verwirft.

Man verdampft die 2 g Calcium- und Strontiumnitrate enthaltende Lösung zur Trockne, erhitzt dann mehrere Stunden im Trockenschrank auf 160° und läßt im Exsiccator über P_2O_5 abkühlen. Hierauf übergießt man den Rückstand mit 10 ml Butylcellosolve, läßt zunächst 30 min stehen, verreibt dann mit einem Pistill, läßt weitere 12 Std unter gelegentlichem Durchrühren stehen, filtriert durch einen Glasfiltertiegel, wäscht mit je 5 ml Butylcellosolve 4mal unter gründlichem Auf-

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1498 (1951). University of Texas, Austin, Tex.

[2] H. H. Barber, Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **13**, 572 (1941).

rühren des Niederschlages und bringt schließlich bei 120° zur Gewichtskonstanz. An dem $Sr(NO_3)_2$-Gewicht sind empirisch festgestellte Korrekturen anzubringen. Sie betragen bei

5	15	25	35	50	60	75	85	95% $Sr(NO_3)_2$
—1,0	—0,35	+0,21	+0,43	+0,69	+0,41	+0,28	+0,19	—0,18%.

Für $Sr(NO_3)_2$-Gehalte unter 5% ist Aceton als Extraktionsmittel besser geeignet als Butylcellosolve. Die Dämpfe von Butylcellosolve sind giftig. H. Schmidt.

Neue Verfahren zur Bestimmung von Quecksilber und an Quecksilber gebundenem Halogen sowie Rhodan beschreiben J. B. Fernandez, L. T. Snider und E. G. Rietz[1]. Die Verfahren beruhen darauf, daß Quecksilber(II)-ion mit Aceton sehr beständige Komplexe liefert. In Gegenwart von Chlor-Ion werden dabei für 1 Hg^{++} 2 Äquivalente Säure frei, die man mit Lauge titriert und so Quecksilber bestimmt. In Gegenwart von Bromid ist das Verfahren nur bedingt anwendbar, in Gegenwart von Jodid, Cyanid, Rhodanid versagt es. Aus den wenig dissoziierten Quecksilberverbindungen mit Chlor, Brom, Jod und Rhodan werden die Halogen- und Rhodan-Ionen auf Zusatz von Aceton frei und können argentometrisch bestimmt werden.

1. *Bestimmung von Quecksilber.* Man versetzt 25 ml der in bezug auf Quecksilberchlorid oder -nitrat 0,02—0,2 molaren Probelösung mit mindestens der dem Quecksilber äquivalenten Menge mKCl-Lösung und neutralisiert gegen Bromkresolgrün mit carbonatfreier 1 n oder 0,1 n Natronlauge bzw. Schwefelsäure. Nach Zugabe von 25 ml Aceton setzt man 0,1 n Natronlauge zu, bis der zunächst entstehende Niederschlag von HgO wieder gelöst und der Umschlag von Phenolphthalein eben nach Rot erreicht ist. Mit 0,1 n Schwefelsäure titriert man dann wieder auf Farblosigkeit von Phenolphthalein zurück. Ein Eigenverbrauch von Natronlauge durch Aceton ist abzuziehen.

2. *Zur Bestimmung von Quecksilber in bromidhaltiger Lösung* versetzt man 25 ml der Lösung zunächst mit genügend 0,1 mol. $AgNO_3$-Lösung, um Bromid auszufällen. Durch 1 molare KCl-Lösung im Überschuß fällt man dann den Silberüberschuß so, daß noch eine zu Hg äquivalente Menge von KCl in Lösung bleibt. Nach Abfiltrieren der Niederschläge durch einen Sinterglastiegel behandelt man weiter wie bei 1.

3. *Zur Bestimmung von Chlor, Brom und Rhodan* versetzt man 25 ml der etwa 0,1 normalen Probelösung mit 10 ml (bei Rhodan mit 20 ml) Aceton und setzt 1 n Natronlauge ein wenig über den Neutralpunkt von Phenolphthalein hinaus zu. Nach Zugabe von 1 ml 1 m Kaliumchromat als Indicator titriert man mit $AgNO_3$-Lösung nach der Mohrschen Methode.

4. *Um Jodid neben wechselnden Mengen Quecksilbernitrat* zu bestimmen, vermischt man die Lösung, wenn nötig in der Wärme, mit 25 ml Aceton, macht mit 0,1 n Natronlauge alkalisch und gibt noch 4 ml 6 mol. Ammoniumhydroxyd-Lösung zu. Nach völlständiger Fällung mit überschüssiger 0,1 n $AgNO_3$-Lösung filtriert man nach 2stündiger Digestion den Niederschlag durch einen Sinterglastiegel, wäscht mit einer Lösung aus 5 ml Aceton, 100 ml Wasser und 5 Tropfen 6 mol. Ammoniumhydroxyd, weiterhin mit Wasser, sodann 0,01 n Salpetersäure und wieder mit Wasser. Den Niederschlag trocknet man 4 Std bei 100° und wägt. H. Zellner.

Die Bestimmung von Thallium (I) neben Thallium (III) und anderen Metallen (Fe, Ni usw.) kann nach O. L. Forchheimer und R. P. Epple[2] erfolgen, indem man mit Natriumchromat aus einer Lösung fällt, die genau 1 F an freier Perchlorsäure

[1] Analytic. Chemistry **23**, 899 (1951). University of Florida, Gainesville, Fla.

[2] Analytic. Chemistry **23**, 1445 (1951). Metcalf Research Laboratory, Brown University, Providence, R. I.

ist. Der Niederschlag, der aus einem Gemenge von Chromat und Dichromat besteht, wird durch Behandeln mit Alkali in Gegenwart von Alkalicyanid in wägbare Form (Tl_2CrO_4) übergeführt. Die oben und in der folgenden Arbeitsvorschrift angegebenen Konzentrationen müssen genau eingehalten werden. Bei höheren Säure- und niedrigeren Chromatkonzentrationen treten Fehlbeträge auf, während sich bei niedrigeren Säure-, höheren Chromatkonzentrationen und zu hohen Gehalten an Thallium (I) durch Mitfällen von Thallium(III) zu hohe Resultate ergeben.

Man versetzt die zu untersuchende überchlorsaure (siehe oben) Lösung, die die Metalle als Perchlorate und nicht mehr als 50 mg Thallium(I) enthält, mit so viel 0,5 F Na_2CrO_4-Lösung, daß die Flüssigkeit 0,125 F an Na_2CrO_4 wird. Man läßt über Nacht stehen, kühlt dann auf 0° ab, filtriert den orangefarbenen Niederschlag durch einen Glasfiltertiegel, wäscht mit einer Lösung, die 0,5 F an $HClO_4$ und 0,125 F an Na_2CrO_4 ist, und läßt auf den Niederschlag im Tiegel ¾ Std lang eine Lösung einwirken, die 1 F an NH_3 und 1 F an NaCN ist und die 2 g Na_2CrO_4 in 150 ml enthält. Das entstandene gelbe Chromat wird mit halbkonzentriertem Alkohol gewaschen, 1 Std bei 110° C getrocknet und gewogen. W. Dewald.

Die Bestimmung geringer Mengen von Kohlenmonoxyd nach dem Jodpentoxyd-Verfahren verfeinern G. A. Grant, M. Katz und R. L. Haines[1] durch eine verbesserte Apparatur und durch die spektrophotometrische Bestimmung des entbundenen Jods im Ultraviolett.

Die Apparatur ist in Abb. 1 dargestellt. Das sogenannte Solenoidventil *S* ist aus Glas und hat einen innen eingeschmolzenen eisernen Ventilpfropfen. Dieser wird

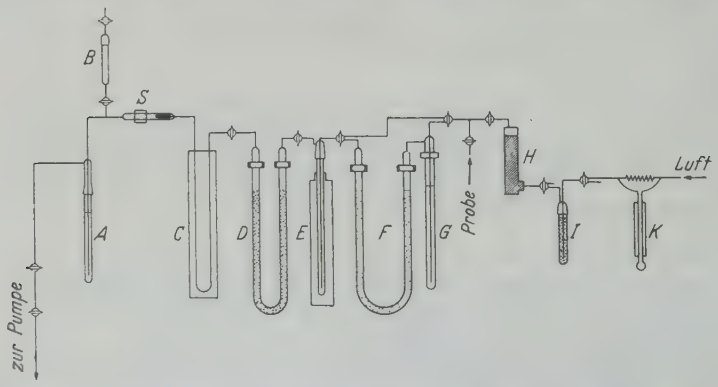


Abb. 1. Apparat für die Bestimmung geringer Kohlenoxydmengen nach dem Jodpentoxyd-Verfahren. *A* Absorptionsgefäß mit KJ, *B* Trockenröhre, *C* Jodpentoxydröhre, *D* Trockenröhre, *E* Kältefalle mit flüssiger Luft, *F* Chromsäure-Bimsstein-Rohr, *G* Waschflasche mit H_2SO_4, *H* Holzkohlenturm, *I* Kohlenmonoxydfalle mit Silberpermanganat-Zinkoxyd-Reagens, *K* Strömungsmesser, *S* Solenoidventil.

mit einer außen herumgelegten elektrischen Spule durch Verschieben derselben betätigt. Das Ventil vermeidet die Absorption von Jod durch das Fett der Ventilhähne. Der Ventilpfropfen ist in einem Glasmantel eingeschmolzen, da er sonst auch Jod absorbieren würde. Vor jeder Analyse wird die Apparatur mit trockener, von Kohlendioxyd befreiter Luft ausgespült. Durch Blindproben überzeugt man sich von der Wirksamkeit dieser Maßnahme. Zur Bestimmung von CO in Proben, die Kohlenwasserstoffe enthalten, wird das Gas nacheinander durch eine Waschflasche mit Schwefelsäure (*G*), ein Chromsäure-Bimsstein-Rohr (*F*), eine Kühlfalle (*E*),

[1] Canad. J. Technol. **29**, 43 (1951).

eine Trockenröhre (*D*) und schließlich durch die bei 145° C gehaltene Jodpentoxydröhre *C* geleitet. Das entbundene Jod wird in einer 5%igen Jod-Jodkaliumlösung (*A*) absorbiert. Das Solenoidventil dient dazu, das System beim Entfernen der KJ-Waschflasche abzuschließen. Für die absorptiometrische Bestimmung von Jod ist 2880 Å die günstigste Wellenlänge. Die 5%ige KJ-Lösung, auch die der Blindprobe, erhält stets einen Zusatz von 15 ml 0,001 n Jodlösung, um einen ganz geringen Jodverbrauch durch freies Alkali in der Lösung Rechnung zu tragen. Das Beersche Gesetz ist dann erfüllt. Man eicht mit Jodmengen bis 4,5 μg je ml.

Die Beleganalysen zeigen einen prozentualen Fehler von etwa 1% bei 0,1% CO-Gehalt, etwa 5% bei 0,002% CO-Gehalt, etwa 20% bei weniger als 0,001% CO-gehalt. Wasserstoff reagiert mit Jodpentoxyd, wenn seine Konzentration mehr als 0,05% beträgt. Eine Methode, die diesen Effekt beseitigt, ist noch nicht bekannt.

R. Lang.

Die colorimetrische Bestimmung von Cyanat durch Überführung in den blauen Dicyanatodipyridinkupfer(II)-Komplex $[Cu(Py)_2(CNO)_2]$ wurde von E. L. Martin und J. McClelland[1] genau untersucht. Das Verfahren ist bereits früher von K. C. Bailey und D. F. H. Bailey[2] empfohlen worden. Die neuen Versuche ergaben, daß man besser Kupfernitrat an Stelle des früher vorgeschlagenen Kupfersulfates benutzt. Die Extinktion der blauen Lösung nimmt mit der Pyridinkonzentration zu. Als passend wurde eine Konzentration von $2{,}1 \times 10^{-3}$ Mol Pyridin in 1 ml Reagens gewählt. Bei dieser Pyridinkonzentration ergibt eine $Cu(NO_3)_2$-Konzentration von $1{,}38 \times 10^{-4}$ Molen je ml Reagenslösung ein Minimum der Lichtdurchlässigkeit, das für die Chloroformlösungen bei 680 mμ liegt. Änderungen des p_H-Wertes zwischen 7 und 11 beeinflussen die Lichtdurchlässigkeit bei 680 mμ nicht, bei p_H 7,50 und 8,00 gilt das Beersche Gesetz. Die Farbintensität ist zwischen 2° und 50° C umgekehrt proportional der Temperatur: die Farbentwicklung geht schnell vor sich, die Farbe der Chloroformlösungen bleibt wenigstens 36 Std unverändert.

Man fügt zu 10 ml der wäßrigen Kupfernitrat-Pyridinlösung ($1{,}38 \times 10^{-4}$ Mole $Cu(NO_3)_2$ und $2{,}1 \times 10^{-3}$ Mole Pyridin je ml Lösung) bei 25° C 5 ml der wäßrigen, 0,5—5 mg Cyanat enthaltenden Lösung, bringt mit Natronlauge auf p_H 8,00 (Glaselektrode), beläßt die Lösung 10 min im Thermostaten bei 25° C, extrahiert anschließend im 50-ml-Scheidetrichter 4mal mit je 5 ml Chloroform, filtriert die vereinigten Chloroformauszüge, verdünnt auf 25 ml und mißt die Lichtdurchlässigkeit bei 680 mμ. Anwesendes Cyanid stört nicht, wenn das Verhältnis Cyanat:Cyanid = 1:2 nicht überschritten wird. Bei Untersuchung wäßriger Cyanatlösungen betrugen die durchschnittlichen Fehler 3,3% für eine Konzentration von 1,5 mg, 2,8% bei 2,5 mg, 1,2% bei 5,0 mg Cyanat.

H. Schmidt.

Eine Empfindlichkeitssteigerung in der photometrischen Bestimmung kleiner Mengen von Titan läßt sich nach K. Gardner[3] dadurch erreichen, daß man die mit Wasserstoffperoxyd versetzte Titanlösung mit einer Lösung von 8-Oxychinolin in Chloroform ausschüttelt. Das Titan übergeht unter Vertiefung der gelben Farbe in die Chloroformschicht. Kleinere Mengen Al, Fe und Mo beeinträchtigen die Titanbestimmung kaum, dagegen müssen Zr und V abwesend sein. Be, Ca, Mg und Mn stören nicht. Die Eichkurve verläuft zwischen 0 und 60 μg Ti gradlinig.

---

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1519 (1951). University of New Mexico, Albuquerque, N. M.

[2] Proc. Roy. Irish Acad. **37** B, 1 (1924).

[3] Analyst **76**, 485 (1951). The English Electric Co., Ltd. Nelson Research Laboratories Stafford.

TiO_2 schließt man mit Kaliumbisulfat auf und bereitet mit 5 vol%iger Schwefelsäure eine verdünnte Lösung, die auf 1 ml 10 μg Titan enthält. In einem Scheidetrichter gibt man der Lösung 2 ml 20%iges Wasserstoffperoxyd zu, neutralisiert tropfenweise mit Alkali und fügt 20 ml 1 molare Natriumacetatlösung zu. Unmittelbar darauf bringt man mit 5%iger Schwefelsäure auf p_H 3,0, füllt mit Wasser auf 50 ml auf, gibt genau 10 ml 8-Oxychinolinlösung (1 g in 100 ml Chloroform gelöst) zu und schüttelt 5 min lang. Die organische Schicht überträgt man in eine trockene Stopfenflasche, die etwa 1 g Natriumsulfat enthält, und mißt dann die Farbe der klaren Lösung in 1 cm-Küvette gegen eine Blindlösung, die statt H_2O_2 10 ml Natriumhydrogentartratlösung (65 g/Liter auf p_H 3,0 eingestellt) enthält. (Der Verfasser verwendete zur Messung das SPEKKER-Absorptiometer mit Wolframlampe und den Filtern Ilford 601 und H 503.) H. ZELLNER.

Die indirekte Bestimmung von Zirkonium und Hafnium nebeneinander gründet R. B. HAHN[1] auf die Fällung mit p-Brommandelsäure[2]. Der das gesamte Zirkonium und Hafnium enthaltende Niederschlag hat nach dem Trocknen die Zusammensetzung $Zr(C_8H_6O_3Br)_4$. bzw. $Hf(C_8H_6O_3Br)_4$. Nach dem Wägen überführt man den Niederschlag durch Glühen in die Oxyde ZrO_2 und HfO_2 und wägt wieder. Aus den beiden Wägungen können in bekannter Art die Anteile an Zr und Hf berechnet werden. Das Verfahren gibt auf $\pm$ 0,5% absolut stimmende Werte, wenn mindestens 10% Hafnium zugegen sind. Bei kleineren Hafniumgehalten nimmt die Genauigkeit ab. Fremde Metalle (Al, Fe, Ti) stören; man verwendet am besten reine Lösungen von $ZrOCl_2$ und $HfOCl_2$, die man durch Umkrystallisieren aus stark salzsaurer Lösung erhält, wobei die störenden Elemente in Lösung bleiben. Das Verfahren ist rascher durchzuführen als das bisher angewendete Selenitverfahren[3], mit dem es recht gut übereinstimmende Werte liefert.

Ausführung: Man versetzt die 50—100 mg $ZrO_2 + HfO_2$ enthaltende Probe mit 15 ml konz. Salzsäure, verdünnt mit Wasser auf 40 ml, fügt 2 ml konz. Schwefelsäure zu, erhitzt auf 85°—95° C und fällt unter Rühren mit 50 ml 0,1 n p-Brommandelsäurelösung derart, daß man nach Zugabe der ersten 20 ml etwa 10 min stehen läßt und den Rest tropfenweise unter Rühren zufügt. Nach 15—20 min langem Stehen versetzt man mit 10—15 ml 95%igem Äthylalkohol, dekantiert nach dem Absitzen, spült mit etwa 25 ml 0,1 n Salzsäure in ein Zentrifugierrohr, fügt noch 1—2 ml 95%igen Äthylalkohol zu, zentrifugiert, dekantiert die überstehende Flüssigkeit, schüttelt den Rückstand kräftig mit 25 ml 0,1 n Salzsäure, fügt 1—2 ml Alkohol zu, zentrifugiert wieder und spült den Rückstand mit neuen 25 ml 0,1 n Salzsäure in einen mit Papierfilterscheibe versehenen Saugtiegel. Man wäscht mit 2mal 20 ml Äthylalkohol, dann mit 2mal 20 ml wasserfreiem Äthyläther, überträgt (ohne Papierfilter) in einen tarierten Platintiegel, trocknet bei 120—130° C zu konstantem Gewicht, glüht 1—2 Std bei 900—1000° C und wägt wieder.

A. KURTENACKER.

Nitrit, Nitrat. *Über die Nitritbestimmung nach dem Permanganat-Jodverfahren in Gegenwart von viel Salpetersäure* stellte R. C. BRASTED[4] Versuche an. Das Bestimmungsverfahren besteht in der Zugabe der Nitritlösung zu überschüssiger an-

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1259 (1951). Analytical Chemistry Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn.

[2] Vgl. R. E. OESPER und J. J. KLINGENBERG, Analytic. Chemistry **21**, 1509 (1949); vgl. diese Z. **131**, 446 (1950).

[3] A. A. CLAASSEN, diese Z. **117**, 252 (1939); W. C. SCHUMB und F. K. PITTMAN, Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **14**, 512 (1942).

[4] Analytic. Chemistry **23**, 980 (1951). School of Chemistry, University of Minnesota, Minneapolis, Minn.

gesäuerter Permanganatlösung und jodometrischer Rücktitration des unverbrauchten Permanganatrestes. Die Versuche ergaben, daß zum Ansäuern der Permanganatlösung konzentrierte Salpetersäure statt Schwefelsäure verwendet werden kann, wenn man die Salpetersäure zur Befreiung von niederen Stickoxyden zunächst gekocht oder mit Kristallen von Amidosulfonsäure behandelt hat. Es können noch 0,1 g Natriumnitrit in Permanganatlösung, die 8 molar in bezug auf Salpetersäure ist, bestimmt werden. Die hohe HNO_3-Konzentration bedingt auch keine Fehler durch Luftoxydation der HJ-Lösung in der zur Titration notwendigen Zeit, die Jodtitration mit Thiosulfat kann in 8 mol Salpetersäure ebenfalls fehlerfrei durchgeführt werden, da Thiosulfat immer zuerst mit Jod reagiert, bevor eine Zersetzung eintreten würde. Das Verfahren ist daher zur Nitritbestimmung neben großen Nitratmengen geeignet.

In seinen Versuchen stellte der Verf. u. a. auch fest, daß Natriumnitrit in festem Zustande und in Lösung bemerkenswert beständig ist. Bei 28 Std langem Erhitzen auf 110° C verlor das Salz weniger als 0,1% an Gewicht. 2—8%ige $NaNO_2$-Lösungen erfuhren bei 40—90tägigem Stehen eine kaum merkliche Abnahme an Wirkungswert. H. Zellner.

Für die gasvolumetrische Mikrobestimmung von Nitrit empfiehlt W. N. Carson jr.[1] die Umsetzung mit Amidosulfonsäure und Messung des nach der Gleichung: $NaNO_2 + HSO_3NH_2 = NaHSO_4 + N_2 + H_2O$ entwickelten Stickstoffs. Störend wirken Substanzen, die Nitrit nach dem Ansäuern oxydieren oder reduzieren oder die mit der überschüssig zugesetzten Amidosulfonsäure unter Gasentwicklung reagieren (Halogene, Chlorat, konzentrierte (über 81%ige) Salpetersäure). Außerdem stören Stoffe, welche die primäre Amidogruppe ($-NH_2$) enthalten. Sie reagieren mit Nitrit nach dem Ansäuern unter Stickstoffentwicklung. Das Verfahren kann umgekehrt auch zur Bestimmung von *Sulfamaten* dienen.

Der verwendete Apparat besteht aus dem Reaktionsgefäß in Form einer kleinen Proberöhre mit Einfüllrohr für die Probe und einem Einleitungsrohr, durch das wahlweise Reagenslösung zugesetzt oder CO_2 eingeleitet werden kann. Das Rohr ist mit einem etwa 60 ml fassenden Gefäß verbunden, das einen Vorrat an Amidosulfonsäurereagens (0,1 n Amidosulfonsäure + 0,1 n Schwefelsäure) enthält. Der Vorrat reicht für 100 oder mehr Bestimmungen. Das entwickelte Gas wird im Azotometer über 50%iger Kalilauge aufgefangen und dort gemessen. Es werden zwei Ausführungen des Azotometers angewendet, nämlich eine Halbmikroausführung mit 1,5 ml Fassungsraum und eine Mikroausführung mit Meßcapillare von etwa 190 Mikrolitern Inhalt. Zur Entwicklung von CO_2 dient der im wesentlichen unveränderte Apparat von Niederl und Niederl[2]. Man verwendet zu einer Bestimmung so viel Probe, daß bei Halbmikrobestimmungen 0,5—1,2 ml, bei Mikrobestimmungen 80—100 μl N_2 zu erwarten sind, entfernt die Luft durch CO_2, läßt dann das Reagens zutreten, erhitzt und treibt schließlich den entstandenen Stickstoff in das Azotometer über. Einzelheiten der Durchführung wollen im Original eingesehen werden.

Die Bestimmung von Sulfamat erfolgt mit Nitritüberschuß in saurer Lösung. Das durch Zersetzung der salpetrigen Säure entstandene Stickoxyd wird mit Bromwasser absorbiert und die Bromdämpfe werden vor Eintritt der Gase in das Azotometer mit 2 m Na_2SO_3-Lösung entfernt. H. Schmidt.

---

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1016 (1951). Hanford Works, General Electric Co., Richland, Wash.

[2] Niederl und Niederl, Organic Quantitative Analysis, John Wiley & Sons, New York 1942

Zum Nachweis von Nitrat und Nitrit kann nach H. BARNES[1] N(1-naphthyl)-äthylendiamin-hydrochlorid als Reagens dienen, von dem man 1 ml einer 0,02%igen Lösung in konz. Schwefelsäure zu einem Gemisch von 2,25 ml der zu prüfenden wäßrigen Lösung mit 2,75 ml reiner Schwefelsäure zufügt. 2,5 μg Nitratstickstoff in 1 ml Lösung geben in 90 sec eine deutliche Färbung, die sich in 3 min zu einem intensiven, einige Zeit beständigen Purpur verstärkt. Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,25 μg Nitratstickstoff je ml; die Reaktion tritt in dieser Verdünnung erst nach etwas längerer Zeit ein. Nitrit verhält sich wie Nitrat. Oxydationsmittel wie $KClO_3$, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, H_2O_2, $K_2S_2O_8$ verhindern die Nitratreaktion, KJO_3, KBr, $HgCl_2$, Fe-, Cu-, Mn-salz, Molybdat usw. stören nicht. H. ZELLNER.

Phosphat. *Den qualitativen Mikronachweis des Phosphat-Ions mit Molybdatreagens* haben E. VAN DALEN und C. DE VRIES[2] in bezug auf die Störungen durch andere Ionen geprüft. Der Nachweis erfolgte in einem Mikrozentrifugierröhrchen durch Hinzufügen von 1 Tropfen Probelösung zu 1 Tropfen einer 10%igen Lösung von Ammoniumnitrat in Salpetersäure (D 1,4) und 1 Tropfen 20%iger Ammoniummolybdatlösung in 1 n NH_3. Wenn man nach 5 min zentrifugiert, so ist noch 1 μg PO_4 im Tropfen (1:50000) nachzuweisen. Im allgemeinen wird die Prüfung auf Phosphat-Ion im Analysengang für Kationen erst nach der Fällung mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff durchgeführt. Eine Störung kann dann nur noch durch Ti(IV) und Zr(IV) auftreten, die aber durch Zusatz von 4%iger $(NH_4)_2SiF_6$-Lösung aufgehoben wird (bei Ti in der Siedehitze.) Die Störung von V(V) kann man durch Aufkochen der sauren Lösung, die von W(VI) durch Zusatz von Weinsäure beseitigen. Die gelbgefärbte Komplexverbindung, die in Gegenwart von Kieselsäure auftritt, stört nicht, da der Phosphatniederschlag abzentrifugiert wird. Nur in gleichzeitiger Anwesenheit von Tl(I) wird ein gelber Niederschlag erzeugt. Das Thallium wird am besten vorher durch HCl ausgefällt. Anwesende $S_2O_3^{--}$ und S^{--}) können das Mo(VI) reduzieren und müssen in saurer Lösung zerstört werden. Die komplexen Eisencyanide ergeben mit dem Reagens Niederschläge. Allgemein kann man die Störungen durch Anionen umgehen, indem man 2 Tropfen der Probelösung mit 1 Tropfen 2 n Natronlauge und ungefähr 2 mg $SrCO_3$ versetzt, kocht, zentrifugiert, den gewaschenen Niederschlag in 1 Tropfen 4 n CH_3COOH löst und wie üblich auf Phosphat-Ion prüft. B. FRESENIUS.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Mikrogramm-Mengen Phosphat empfehlen M. ROCKSTEIN und P. W. HERRON[3] das Verfahren von J. B. SUMNER[4], das auf der Reduktion des Phosphormolybdatkomplexes mit Eisen(II)-sulfat beruht. Die Untersuchung ergab, daß man die Farbe zweckmäßig bei 720 mμ, in der Gegend des Absorptionsmaximums, mißt. In diesem Bereich gilt das BEERsche Gesetz für Phosphorkonzentrationen von 0 bis mindestens 1,50 μg/ml. Als passende Säurekonzentration wurde eine Endkonzentration von 0,76 n Schwefelsäure gewählt, weil bei dieser Acidität mehr als die 200fache Kieselsäuremenge gegenüber der vorhandenen Phosphatmenge nicht störend wirkt, andererseits findet bei dieser Säurekonzentration keine Reduktion nicht komplex gebundener Molybdänsäure statt.

Man versetzt 0,2 ml der zu untersuchenden Lösung (bzw. 0,2 ml Wasser für die Blindlösung) in einem 10 ml-Meßkolben mit 9 ml saurer Molybdatlösung und 0,8 ml

---

[1] Analyst **76**, 666 (1951). Marine Station, Millport, Schottland.

[2] Anal. Chim. Acta (Amsterdam), **5**, 238 (1951). Chemisches Laboratorium der Freien Universität, Amsterdam.

[3] Analytic. Chemistry **23**, 1500 (1951). State College of Washington, Pullman, Wash.

[4] Science **100**, 413 (1944).

frisch hergestellter Eisen(II)-sulfatlösung und mißt die Farbe im Spektrophotometer bei 720 mμ. Der p_H-Wert nach der Farbentwicklung soll 0,75 betragen, die H_2SO_4-Konzentration soll 0,76 n sein. — Die saure Molybdatlösung enthält 25 ml 6,6%ige Ammoniummolybdatlösung und 25 ml 7,5 n Schwefelsäure in 200 ml Lösung. — Zur Herstellung der Eisen(II)-sulfatlösung löst man 5 g $FeSO_4 . 7\,H_2O$ unter Zusatz von 1 ml 7,5 m Schwefelsäure in Wasser und füllt im 50 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf.

Das Verfahren wurde mit Erfolg zur Bestimmung der anorganischen Phosphate in Phosphatasen verwendet. W. Dewald.

Zum Nachweis kleiner Mengen Vanadin eignet sich nach R. Belcher, A. J. Nutten und W. I. Stephen[1] 3,3'-Dimethylnaphthidin (3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-1,1'-dinaphthyl), das bereits früher zum Zinknachweis empfohlen wurde[2]. Das Reagens wird durch Oxydationsmittel zu einem intensiv rotviolett gefärbten Oxydationsprodukt oxydiert. Die mit Vanadat erhaltene Farbe bleibt mindestens 24 Std lang unverändert erhalten. Man versetzt auf einer Tüpfelplatte 1 Tropfen einer 1%igen Lösung des Reagenses in Eisessig mit 1 Tropfen der Vanadat-Lösung in n Schwefelsäure. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,1 μg VO'_3, die Grenzkonzentration 1:500000. — Der positive Ausfall der Reaktion ist nur in Abwesenheit anderer Oxydationsmittel ($[Fe(CN)_6]^{3-}$, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-) für Vanadat beweisend. 2,7-Diaminofluoren[3] reagiert ebenfalls mit Vanadat sehr empfindlich, die auftretende Färbung verschwindet aber nach kurzer Zeit. H. Schmidt.

Für die colorimetrische Bestimmung von Wolfram nach der Zinnchlorür-Rhodanid-Methode suchten H. Freund, M. L. Wright und R. K. Brookshire[4] die optimalen Bedingungen zu ermitteln. Dazu untersuchten sie insbesondere den Einfluß der Konzentration von Chlor-Ionen, freier Säure, Zinn(II)-chlorid, Kaliumrhodanid sowie der Zeit, nach der die Farbintensität gemessen wurde, und der Temperatur. Sie empfehlen folgende Vorschrift zur Reduktion und komplexen Bindung von Wolfram: Man bringt die Probe, die 0,1—1,5 mg W enthält, in einen 100 ml-Meßkolben, gibt so viel Wasser zu, daß das Volumen 15 ml beträgt, versetzt dann mit 10 ml konzentrierter Schwefelsäure und nach dem Abkühlen mit 20 ml konzentrierter Salzsäure und 5 ml 2 m Zinnchlorürlösung. Man stellt dann 5 min lang in ein siedendes Wasserbad, kühlt 3 min lang unter fließendem Wasser, fügt 10 ml 2 m Kaliumrhodanidlösung und Wasser bis zur 100 ml-Marke zu und mißt die Extinktion nach 15 min bei 400 mμ gegen eine gleichartig behandelte Blindprobe. Das Beersche Gesetz ist streng erfüllt. Der Absorptionsindex a in der Beziehung

$$A = \log \frac{I_0}{I} = a.c.l$$

beträgt 62,5, wenn die Konzentration c in mg/ml und die Zellenlänge l in Zentimetern gemessen wird. W. Dewald.

Halogene. Th. v. Fellenberg[5] hat *seine Methode der Fluorbestimmung*[6], die auf der Destillation als H_2SiF_6 und Titration mit $Th(NO_3)_4$-Lösung in der

[1] Analyst **76**, 430 (1951). Department of Chemistry University Birmingham 15.

[2] R. Belcher, A. J. Nutten und W. I. Stephen, Analyst **76**, 378 (1951).

[3] R. Belcher und A. J. Nutten, J. Chem. Soc. (London) **1951**, 547; vgl. diese Z. **135**, 210 (1952).

[4] Analytic. Chemitry **23**, 781 (1951). Oregon State College, Corvallis, Ore., Northwest Electrodevelopment Laboratory, Bureau of Mines, Albany, Ore.

[5] Mitt. Lebensmittelunters. **42**, 158 (1951).

[6] Mitt. Lebensmittelunters. **39**, 124 (1948).

Vorlage beruht, in mehreren Punkten abgeändert und empfiehlt nun folgende Arbeitsweise: Der etwa 50 ml fassende Destillationskolben (CLAISEN-Kolben) erhält im seitlichen Ansatzrohr als Tropfenfänger ein etwa 40 mm langes, unten verengtes Glasrohr, das gerade in den Schenkel des Kolbens paßt (vgl. Abb. 1). Der Kolben ruht auf einer durchlochten Asbestplatte, deren 4 cm großes Loch ein ausgebauchtes Drahtnetz enthält, das den Boden des Kolbens nicht berühren soll. Um das Stoßen zu vermeiden, gibt man eine Messerspitze $CaCO_3$ in den Kolben. Die für die Fluorbestimmung benötigten Ca- und Mg-Verbindungen (Oxyd, Acetat) müssen absolut fluorfrei sein. Man geht zur Herstellung von den reinen Chloriden aus, fällt daraus fraktioniert die Carbonate (mit $NaHCO_3$) und entfernt die ersten Anteile, die etwa vorhandenes Fluorid enthalten.

Fluorbestimmung im Wasser. Man dampft die 10—30 μg F enthaltende, wenn nötig, mit Na_2CO_3 neutralisierte Wasserprobe in der Platinschale zur Trockne, spült den Rückstand mit Wasser und einigen Tropfen Perchlorsäure in den CLAISEN-Kolben, fällt Chlor mit etwas Ag_2SO_4, fügt 5 ml 70%ige Perchlorsäure zu und destilliert bei 125—130°, nicht höher, weil sonst $HClO_4$ mit übergeht. Man fängt 5 Fraktionen zu 40 ml in Glaszylindern auf, versetzt mit je 2 ml Alizarinreagens und titriert mit 0,01 n $Th(NO_3)_4$-Lösung, bis die Farbe mit der einer 40 ml Wasser und 2 ml Alizarinreagens enthaltenden Testlösung übereinstimmt. Der Fluorgehalt ergibt sich aus der Tab. 1. Das Alizarinreagens wird hergestellt durch Verdünnen von 20 ml 0,01 n $Th(NO_3)_4$-Lösung, 75 ml n Salzsäure und 0,05 g alizarinsulfosaurem Natrium mit Wasser zum Liter. Der Titer der 0,01 n $Th(NO_3)_4$-Lösung wird durch Eindampfen, Glühen und Wägen als ThO_2 festgestellt.

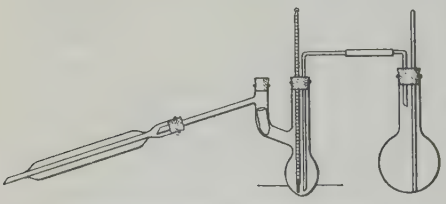


Abb. 1. Apparat zur Fluorbestimmung.

Tabelle 1.

Berechnung des Fluorgehaltes bei der Titration mit 0,01 n $Th(NO_3)_4$-Lösung.

ml $Th(NO_3)_4$-Lsg.	μg F	ml $Th(NO_3)_4$-Lsg.	μg F	ml $Th(NO_3)_4$-Lsg.	μg F
1,064	100				
1,025	98,0	0,22	15,9	0,060	3,7
1,00	92,8	0,20	14,2	0,050	3,0
0,90	81,0	0,18	12,6	0,040	2,3
0,80	71,8	0,16	11,0	0,030	1,7
0,70	62,0	0,14	9,5	0,020	1,1
0,60	51,0	0,12	8,0	0,016	0,9
0,50	41,7	0,10	6,5	0,012	0,75
0,40	32,0	0,090	5,8	0,008	0,45
0,30	23,5	0,080	5,1	0,004	0,25
0,26	19,5	0,070	4,4	0,002	0,10

Fluorbestimmung in Zähnen und Knochen. Man wägt das fein zerkleinerte Material ein (bei Knochen einige Gramm, bei Zähnen das ganze zur Verfügung stehende Material), glüht im Platintiegel, bringt von der fein pulverisierten Asche 100—200 mg in den CLAISEN-Kolben, versetzt mit 3 ml Wasser und 5 ml Perchlorsäure und verfährt weiter wie angegeben. — *Pflanzliche Materialien* werden unter Zusatz von Calciumacetat verascht. Man nimmt z. B. auf 5 g gemahlenen Weizen 5 ml n Ca $(C_2H_3O_2)_2$-Lösung, verdampft zur Trockne und glüht. Es wird

ein Parallelversuch ohne Fluorzusatz, ein zweiter mit 10 μg F angesetzt. — *Fluorbestimmung in Milch, Blut, Harn.* Man fügt 25 ml Harn, Milch oder Oxalatblut (bei Harn nach Zusatz von Formaldehyd zur Bindung der Geruchstoffe) zu 0,2 g befeuchtetem CaO, bringt zur Trockne, glüht schwach, zieht die Asche 3—4mal mit wenig Wasser aus und filtriert. Im Filtrierrückstand wird dann das Fluor bestimmt. Die dabei zu beachtenden Einzelheiten sind in der Originalarbeit genau beschrieben. A. KURTENACKER.

Die potentiometrische Titration von Chloridspuren ist nach I. M. KOLTHOFF und P. K. KURODA[1] auch bei Ausbleiben eines $\Delta E/\Delta c$-Maximums in der Titrationskurve möglich, wenn man in einer Grundlösung hoher ionaler Konzentration bis zu einem „scheinbaren Äquivalenzpunkt" titriert. Als Grundlösung wird zweckmäßig 0,5 n KNO_3-Lösung verwendet, die 0,1 n an Salpetersäure ist; bei äußerst geringen Gehalten an Chlorid genügen auch 0,1 n KNO_3-Lösungen. Wird die Titration an einer Ag/AgCl-Elektrode in dieser Grundlösung ausgeführt und gegen die Kalomelelektrode gemessen (Grundlösung als Heberflüssigkeit), so bleibt selbst bei einem Fremdelektrolyt-Zusatz bis zu 0,1 n die Änderung des Diffusionspotentials dieser Kette unterhalb 1 mV. Das Potential der Ag/AgCl-Elektrode in einer Aufschlämmung von reinem Silberchlorid beträgt unter diesen Bedingungen zwischen 20 und 30° C im Mittel 0,2700 ($\pm$0,0005) + 0,0004(t-25) Volt, bei Verwendung von $NaNO_3$ statt KNO_3 bei 25° C 0,2710 Volt. Es wird daher so lange titriert, bis dieser Wert erreicht oder durchschritten wird.

Die Genauigkeit der Titration hängt von der Herstellung der Elektroden und der Meßgenauigkeit ab. Sie beträgt bei 10^{-4} n Cl^--Lösungen 1%, Gehalte von $5 \cdot 10^{-5}$ n lassen sich auf 2%, solche von $1 \cdot 10^{-5}$ n auf 10% genau bestimmen. K. CRUSE.

Über Farbreaktionen auf Chlorid, Bromid und Jodid berichtet V. J. KUZNEZOV[2]. Man verwendet Azoderivate oder Indophenole des 8-Oxychinolins in Form ihrer gefärbten komplexen Silber- oder Quecksilberverbindungen, die nach Zugabe von Halogen-Ionen eine Farbveränderung zeigen. Man arbeitet mit Silberkomplexen bei p_H 6,5—7,0, mit Quecksilberkomplexen in essigsaurer Lösung. Die Reagenzien können auch als Indicatoren bei der mercurimetrischen Titration oder zu colorimetrischen Bestimmungen verwendet werden. Als Indicatoren werden angeführt die Verbindung aus diazotierter Sulfanilsäure mit 8-Oxychinolin(I) und die Verbindung aus diazotierter p-Nitranilin-o-sulfosäure mit 8-Oxychinolin(II) in Form ihrer Natriumsalze. — *Nachweis von Cl^-, Br^-, J^-.* Zur Herstellung der Reagenslösung gibt man zu 2 ml 0,02%iger Lösung von I oder II 1 Tropfen konz. Essigsäure und dann tropfenweise 0,005 molare $Hg(NO_3)_2$-Lösung bis zum Übergang der orange Färbung in Orange-Rot. 1 ml neutrale oder schwach essigsaure Analysenlösung wird mit einigen Tropfen Reagenslösung versetzt. In Gegenwart von Halogen-Ionen entsteht eine orange-gelbe Lösung, in Abwesenheit von Halogen-Ionen eine orange-rote Färbung. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt 0,5 bis 1,0 μg Cl^-, Br^- oder J^- in 1 ml Lösung. Beim Arbeiten mit dem Silberkomplex wird statt Essigsäure 10%ige Natriumacetatlösung verwendet. — *Zur mercurimetrischen Bestimmung von Bromiden* werden 25—50 ml neutrale Bromidlösung (0,5 mg Br und mehr) mit 2—4 Tropfen konz. Essigsäure angesäuert, mit wäßriger Lösung von I leicht angefärbt und mit 0,005—0,01 molarer $Hg(NO_3)_2$-Lösung bis zur Farbänderung von Gelb zu Orange titriert.

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1304 (1951). School of Chem., Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn.

[2] Dokl. Akad. Nauk SSSR, N. S. **77**, 281 (1951) [Russisch].

Zur colorimetrischen Chloridbestimmung versetzt man die bis zu 10 μg Cl^- enthaltende Lösung mit 0,5 ml 10%iger Essigsäure, 0,20 ml 0,005 m $Hg(NO_3)_2$-Lösung, 0,50 ml 0,02%iger Lösung des Indicators I, füllt mit Wasser auf 5 ml auf und vergleicht die Farbe mit Lösungen von bekanntem Gehalt. A. Trofimow.

Nickel. *Die colorimetrische Bestimmung mit α-Furyldioxim* besitzt nach A. R. Gahler, A. M. Mitchell und G. Mellon[1] gegenüber den Verfahren mit Dimethylglyoxim oder 1,2-Cyclohexandiondioxim Vorzüge, da sich beim Ausziehen des gefärbten Ni-Komplexes mit 1,2-Dichlorbenzol gleichzeitig eine Trennung von störenden Stoffen, z. B. von Eisen oder Chromat, ergibt. Die Verfasser untersuchten die Reaktionsbedingungen sehr genau. 1,2-Dichlorbenzol erwies sich als das geeignetste von allen in Betracht gezogenen Lösungsmitteln. Der optimale p_H-Bereich ist p_H 7,5—8,3. Darüber und darunter ist die Extraktion langsam und unvollständig. Das Beersche Gesetz ist erfüllt. Das Absorptionsmaximum der gelben Lösung liegt bei 438 mμ. Die Farbe ist bei Raumtemperatur 14 Tage, bei 100° 1 Std beständig. Die meisten Ionen sind ohne Einfluß auf die Nickelbestimmung. Störend wirken ClO_4^-, $P_2O_7^{2-}$, CN^-, JO_4^-, S^{2-} und Citrat, welche die Extraktion des Nickels verhindern, dann Au, Ag, Pt, Pd, welche mit dem Reagens gelb gefärbte Lösungen bilden, und Cu, das als Tartrat die Absorption der Nickellösung verstärkt. SiO_2 stört durch Niederschlagbildung, Ammoniumsalze sind möglichst zu vermeiden.

Es wurden Nickelbestimmungen in Stahl und in Magnesiumlegierungen durchgeführt.

1. Man löst 1 g *Stahlprobe* in 60 ml Salzsäure (1 : 1) in der Wärme, oxydiert mit 10 ml Salpetersäure (1 : 1), vertreibt die nitrosen Gase, verdünnt mit Wasser, kühlt und füllt in einem 500 ml-Meßkolben zur Marke auf. Zu einem Anteil von 25 ml gibt man 5 ml 10%ige Kaliumnatriumtartratlösung, 10 ml 3 mol. Natriumacetatlösung, stellt mit 6 mol. Natronlauge auf p_H 8,1 ein und setzt 10 ml 0,1%ige alkoholische α-Furyldioximlösung zu. Dann zieht man ein paarmal mit je 5 ml säurefreiem 1,2-Dichlorbenzol aus, bis die organische Schicht farblos wird, befreit die extrahierte organische Lösung durch Filtrieren durch einen Wattebausch von Wassertröpfchen und bringt mit Dichlorbenzol auf 50 ml. Man mißt die Absorption bei 438 mμ und entnimmt den Nickelgehalt einer gleichartig angefertigten Eichkurve.

2. Ein 1 g-Muster einer *Magnesiumlegierung* löst man in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben nach Zugabe von 25 ml Wasser in allmählich zugesetzten 5 ml-Anteilen von Salzsäure (1 : 1). Zur Oxydation von Eisen kocht man einige Minuten mit 5 ml Salpetersäure (1 : 1). Dann versetzt man wie oben bei Stahl mit Seignettesalz, Natriumacetat und Lauge bis p_H 8,0 sowie mit α-Furyldioxim-Lösung. Man zieht mit Dichlorbenzol aus und schüttelt zur Entfernung von Kupfer die organische Lösung mit 5—10 ml verdünnter Ammoniaklösung (1 : 50). Wie oben befreit man die organische Schicht von Wassertröpfchen, füllt im Meßkolben auf 50 ml auf und mißt die Absorption. H. Zellner.

Die spektrophotometrische Bestimmung von Nickel mit 1,2-Cycloheptandiondioxim (Heptoxim) wurde von R. C. Ferguson und Ch. V. Banks[2] untersucht. Das Reagens wurde bisher mit Erfolg zur gewichtsanalytischen Makro- und Mikrobestimmung von Nickel verwendet[3]. Es reagiert mit Nickel in Gegenwart von

[1] Analytic. Chemistry **23**, 500 (1951). Purdue University, Lafayette, Ind.

[2] Analytic. Chemistry **23**, 1486 (1951). Institute for Atomic Research and Department of Chemistry, Iowa State College, Ames, Iowa.

[3] R. C. Voter und C. V. Banks, Analytic. Chemistry **21**, 1320 (1949); vgl. diese Z. **134**, 56 (1951); R. C. Ferguson, R. C. Voter und C. V. Banks, Mikrochemie (Wien) **38**, 11 (1951); vgl. diese Z. **135**, 446 (1952).

Oxydationsmitteln (Bromwasser) in stark alkalischer Lösung unter Bildung eines rötlichbraunen Komplexes, ähnlich den Komplexen des Nickels mit 1,2-Cyclohexandiondioxim (Nioxim) oder Dimethylglyoxim. Alle drei Komplexe haben sehr ähnliche Absorptionsspektren mit einem scharfen Maximum bei 445 mμ und einem schwächeren Maximum bei etwa 530 mμ. Die Farben aller drei Komplexe sind ungefähr gleich beständig, Heptoxim übertrifft die beiden anderen Reagenzien aber in bezug auf die Empfindlichkeit der Nickelreaktion. W. Dewald.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Ein neues Verfahren zur Identifizierung der am Sauerstoff oder Stickstoff gebundenen Alkylgruppen beschrieben M. Jureček und M. Večeřa[1]. Es beruht auf der Reaktion des abgespaltenen Alkyljodids mit Thioharnstoff in alkoholischer Lösung, wobei Alkylthiuroniumjodide entstehen, die charakteristische Pikrate bilden[2].

Die Abspaltung der Alkyljodide erfolgt mit Jodwasserstoffsäure in der Zeisel-Apparatur oder, bei höheren Alkylen, im Apparat von B. M. Shaw[3]. Das Reaktionsgemisch besteht aus 50—200 mg Substanz, 4—5 ml Jodwasserstoffsäure (D. 1,7), 0,2 g Phenol und etwas rotem Phosphor. Die Absorptionsvorlage ist mit etwa 10 ml Alkohol beschickt. Man erhitzt im Ölbad zum Sieden der Jodwasserstoffsäure, 1 Std lang bei niederen, 2 Std lang bei höheren (mehr als C_4) Alkylgruppen in einem langsamen CO_2- oder N_2-Strom. Die Absorptionsvorlage wird mit Eis gekühlt. Die alkoholische Lösung wird in einen Schliffkolben (50 ml) übergespült, mit 0,1—0,2 g Thioharnstoff versetzt und unter Rückfluß 15 min gekocht. Dann fügt man die gleiche Menge Pikrinsäure hinzu, erhitzt zum Lösen und kühlt ab. Gelegentlich ist es erforderlich, die Lösung einzuengen. Das Pikrat wird aus Alkohol umkristallisiert. — Zur Feststellung von N-Alkylgruppen überführt man die Substanz in das Ammoniumsalz, destilliert die Jodwasserstoffsäure ab und zersetzt das Salz thermisch wie üblich. Besonders eignet sich dazu das Gerät von H. E. Fierz-David[4] zur Alkylimid-Bestimmung. Das in Alkohol absorbierte Alkyljodid wird wie vorbeschrieben weiter in das betreffende Alkylthiuroniumjodid übergeführt. H. Freytag.

Einen einfachen qualitativen Nachweis von Alkoxylgruppen beschreiben K. Kratzl und K. Osterberger[5]. Die hierzu vorgenommene Überprüfung der Methoden zur Darstellung kristallisierter Derivate aus Alkylgruppen ergab, daß sich zum spezifischen Nachweis von Methoxyl neben Äthoxyl am besten die Reaktion von R. Willstätter und M. Utzinger[6] eignet.

Der Nachweis der Äthoxylgruppe erfolgt durch Überführung in Äthyljodid und dessen Umsetzung mit Thioharnstoff zum Äthylthioharnstoff, der nach E. L. Brown

[1] Coll. československ. chem. Commun. **16**, 92 (1951). Tschechoslow. Chemische Werke, Pardubice-Rybitvi.

[2] E. L. Brown u. N. Campbell, J. Chem. Soc. **1937**, 1699; W. J. Levy u. N. Campbell, J. Chem. Soc. **1939**, 1442.

[3] J. Soc. Chem. Ind. **66**, 147 (1947).

[4] Helv. Chim. Acta **28**, 1463 (1945).

[5] Mh. Chem. (Wien) **81**, 996 (1950).

[6] Liebigs Ann. Chem. **382**, 148 (1911).

und N. Campbell[1] als Thiuroniumpikrat bestimmt wird. Die Bestimmung kann mit der gewöhnlichen Methoxylbestimmungsapparatur einfach durchgeführt werden. Die Pikrate selbst zeigen scharfe Schmelzpunkte: CH_3 224°, C_2H_5 188°, Isopropyl 196° und Propyl 177°, außerdem kann eine kleine Beimengung eines Pikrates neben einem anderen an der Schmelzpunktsdepression leicht erkannt werden. Nachteilig ist die große Wasser- und Alkohollöslichkeit der Pikrate, so daß deren *quantitative* Abscheidung unmöglich ist.

Zur Ausführung wird das Siedekölbchen der Apparatur zur OCH_3-Bestimmung nach Zeisel oder Zeisel-Vieböck mit 0,2 g rotem P, etwas Phenol, 0,5 ml Essigsäureanhydrid und 5 ml Jodwasserstoffsäure nach Zeisel (D = 1,7) beschickt. Der Wäscher enthält in Wasser aufgeschlämmten roten P. Bei einem Gehalt von 20—30% OCH_3 soll die Substanzmenge 0,3—0,2 g betragen, damit etwa 0,2 g Alkyljodid entstehen. Die beiden Auffanggefäße enthalten je 10 ml Alkohol, die man mit Eis-NaCl-Mischung kühlt. 30 min nach Zugabe der zu prüfenden Substanz zur Jodwasserstoffsäure erhitzt man langsam auf 140—150° unter Durchleiten von CO_2. Die Temperatur ist 1,5—2 Std konstant zu halten. Der Kühler wird nach der ersten halben Stunde entleert; hierauf destilliert das Alkyljodid ab. Nach Reaktionsende spült man die alkoholische Lösung mit Alkohol in kleinen Rundkolben, fügt 1 g fein gepulverten Thioharnstoff zu und erhitzt 20 min unter Rückfluß. Darauf gibt man 1 g Pikrinsäure zu, erwärmt zur Lösung und läßt bei Zimmertemperatur über Nacht auskristallisieren. Das Alkylthiuroniumpikrat wird aus Alkohol oder Wasser umkristallisiert. H. Freytag.

Um bei der colorimetrischen Bestimmung von Aminoverbindungen Störungen durch salpetrige Säure zu vermeiden, wie sie nach Durchführung von Diazotierungsreaktionen auftreten, eliminiert man auf Vorschlag von F. Fernández-Gutiérrez und F. Pulido-Cuchi[2] die salpetrige Säure durch Amidosulfonsäure. Diese ist dem Harnstoff, Thioharnstoff und dem Natriumazid aus verschiedenen Gründen, besonders aber auf Grund der Reaktionsgeschwindigkeit, überlegen. Man arbeitet mit etwa 4fachem Überschuß an Amidosulfonsäure in einer Lösung von verdünnter H_2SO_4. Die Zersetzung, die nach der Gleichung

$$H_2N \cdot SO_3H + NO_2H \rightarrow H_2SO_4 + H_2O + N_2$$

erfolgt, ist in etwa 30 sec beendet. H. Mesech.

Verschiedene Aminosäuren und Eiweißstoffe lassen sich nach G. Beck[3] bis zu einem gewissen Grade dadurch charakterisieren, daß man sie in alkalischer Lösung mit Kaliumkupfer(III)-perjodat oxydiert und die zur Reduktion des Kupfers erforderliche Zeit in Abhängigkeit von der Reagensmenge graphisch darstellt. Man erhält Kurven, aus deren Verlauf man Rückschlüsse auf die Konstitution der untersuchten Substanzen ziehen kann. Die Reaktion läßt sich mikrotitrimetrisch mit 1—5 mg Material ausführen. F. Neumann.

Zur Identifizierung von Alkylhalogeniden und Dihalogenparaffinen sind die entsprechenden Alkylthiuronium- bzw. Polymethylen-bis-thiuroniumdipikrate nach Feststellungen von M. Jurečeк und M. Večeřa[4] besonders geeignet. Die Verbindungen haben den Vorzug leichter Herstellbarkeit und verhältnismäßig hoher

[1] J. Chem. Soc. (Lond.) **1937**, 1699; W. J. Levy und N. Campbell, J. Chem. Soc. (Lond.) **1939**, 1442.

[2] An. Soc. espaň. Fisic. Quim. **46**, Ser. B., 263 (1950); vgl. Com. XXII. Congr. Intern. de Quim. Industrial. Barcelona, octubre 1949; ferner F. K. Marshall u. T. L. Litchfield, Science **88**, 85 (1938).

[3] Mikrochemie (Wien) **38**, 1 (1951). Med.-chem. Institut der Universität Bern.

[4] Coll. československ. chem. Commun. **16**, 95 (1951).

Schmelzpunkte, die, wie bekannt, bei homologen Derivaten zwar nahe beieinander liegen, deren Mischschmelzpunkte jedoch ausreichende Depression zeigen. Die Alkylthiuroniumpikrate werden aus 1—2 Millimolen des Alkylhalogenids und 0,5 g fein gepulverten Thioharnstoffs durch Kochen in 10 ml Äthanol (15 min) unter Rückfluß und darauffolgendem Erhitzen bis zum Auflösen von 0,5 g Pikrinsäure hergestellt. Nach Abkühlung oder nach Zusatz von etwas Wasser fallen die Pikrate aus, die bis zum konstanten Schmelzpunkt aus 90 vol.%igem Alkohol umkristallisiert werden. Die Herstellung der Polymethylen-bis-thiuroniumdipikrate erfolgt ähnlich: 1—2 Millimole des symmetrischen Dihalogenparaffins und 1 g gepulverten Thioharnstoffs werden in 10 ml Äthanol 30 min unter Rückfluß gekocht. Von niederen Alkylendihalogeniden scheiden sich die entsprechenden Dihalogenide des S-Alkylen-bis-thioharnstoffs aus, während die höheren Derivate gelöst bleiben. Das ausgeschiedene Salz wird nach Abkühlung abfiltriert, in 5—10 ml Wasser gelöst und zu 50 ml kaltgesättigter wäßriger Pikrinsäurelösung gegeben. Das Pikrat wird aus heißem Wasser bis zum konstanten Schmelzpunkt umkristallisiert. Verbleibt das Dihalogenid in Lösung, so versetzt man mit 1 g Pikrinsäure, erhitzt zum Lösen und kristallisiert das sich beim Auskühlen abscheidende Dipikrat um.

Tabellen geben die hergestellten Thiuroniumpikrate mit ihren korrigierten Schmelz- bzw. Mischschmelzpunkten wieder. H. Freytag.

Die argentometrische Bestimmung einiger organischer Schwefelverbindungen nach R. Middeldorf[1] beruht auf der Umsetzung von Thiolen, Isothioharnstoffen, Thiocarbaminaten, Rhodaniden und Xanthogenaten mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, wie sie vom DAB. 6 und einigen anderen Pharmakopöen zur Bestimmung des Senföls vorgeschrieben wird: durch Abspaltung des Schwefels bildet sich Ag_2S, und der Überschuß an Silber wird mit Ammoniumrhodanid nach Volhard zurücktitriert[2].

1. Man löst 7—200 mg *Benzylrhodanid* in 20 ml Alkohol bei 40°, versetzt mit 3 ml konz. Ammoniak 20 ml 0,1 n Silbernitratlösung, filtriert nach 1 Std vom ausgeschiedenen Ag-Mercaptid ab, säuert mit 5 ml konz. Salpetersäure an und titriert den Silberüberschuß gegen Ferriammoniumsulfat als Indicator zurück. 1 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung entspricht 14,92 mg Benzylrhodanid.

2. 30—200 mg *Thiocholesterin* löst man in 25 ml Alkohol in der Kälte, fügt 1 ml konz. Ammoniak und 10 ml 0,1 n Silbernitratlösung hinzu und verfährt wie unter 1. 1 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung entspricht 40,27 mg Thiocholesterin.

3. 100—300 mg *2-Thio-4-methyl-6-oxypyrimidin (Methylthiouracil)* löst man in wenig Natronlauge, verdünnt mit Wasser auf 30—40 ml, versetzt mit 50 ml 0,1 n Silbernitratlösung, hält 5 min im Sieden, kühlt 15 min in Eiswasser, saugt vom gebildeten Niederschlag ab, filtriert nochmals unter Nachwaschen mit kaltem Wasser und bestimmt den Silberüberschuß wie üblich. 1 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung entspricht 7,11 mg Methylthiouracil.

4. Analog verfährt man mit *Methylthiouracil-Natrium.* 1 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung entspricht 10,01 mg Methylthiouracil-Natrium.

5. *Oleyl-thiocarbaminat* wird analog Thiocholesterin (2) bestimmt. 1 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung entspricht 32,76 mg Oleyl-thiocarbaminat.

6. *Octadecyl-isothioharnstoffhydrochlorid.* Fällung und Filtration wie oben, wobei für das Hydrochlorid ein weiteres Mol Ag verbraucht wird, so daß 1 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung 18,85 mg dieser Substanz entspricht.

---

[1] Arzneimittel-Forsch. **1**, 311 (1951).

[2] Vgl. die Gehaltsbestimmung von Conteben, R. Middeldorf, Süddeutsche Apotheker-Ztg. **90**, 804 (1950); vgl. diese Z. **134**, 298 (1951).

7. Zur Bestimmung von *Äthylxanthogensäure-n-nonylester* löst man 50—200 mg in 10 ml Aceton, läßt nach Zusatz von 1 ml konz. Ammoniak über Nacht stehen, gibt dann 20 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung zu, filtriert nach 15 min vom Niederschlag ab und wäscht mit Wasser und Aceton nach. 1 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung entspricht 24,84 mg Substanz. W. Hennig.

Die alkalische Hydrolyse organischer Schwefel(II)-verbindungen studierten N. M. Turkevič und M. P. Makucha[1]. Auf dem verschiedenartigen Reaktionsverlauf und den dabei entstehenden Verbindungen begründen die Verfasser einen systematischen Analysengang, der die Unterscheidung verschiedener Verbindungsklassen ermöglicht. Die Mehrzahl der untersuchten 71 Verbindungen (Rhodanine, Thiazolidine, Thiazolidindione, Pseudothiohydantoine, 2-Thion-4-oxazolidine u. a.) enthält Fünferringsysteme aus Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel. Die Beständigkeit des Thiazolidin-Ringes gegen Verseifung beim Kochen mit normaler wäßriger Natronlauge hängt von der Art der Substitution ab. Am beständigsten zeigten sich Penicillin, 5-Benzilidenrhodanin und 3-Phenyl-5-citrylidenrhodanin. Der Verlauf der Hydrolyse von Rhodaninen, die am Stickstoffatom nicht substituiert sind, Rhodaninen mit Substituenten am Stickstoffatom, Thiazolidinen und Pseudohydantoinen, Präparaten mit der Gruppe C-S bzw. mit den Gruppen C-S-C oder C-S-S-C wird formelmäßig beschrieben. Die Spaltprodukte wurden durch Titration mit Jodlösung (z. B. Thioglykolsäurederivate) oder mit Silbernitratlösung (Rhodanwasserstoffsäure) bestimmt oder durch Farb- oder Fällungsreaktionen mit Eisen(III)-chlorid bzw. Kupfersulfat in salzsaurer und ammoniakalischer Lösung sowie mit Bleiacetat und mit Nitroprussidnatrium charakterisiert. Die Reaktionen sind im Original in Tabellen ausführlich dargestellt und wurden zu folgendem Untersuchungsgang zusammengefaßt:

5 mg der zu untersuchenden Substanz kocht man 5 min lang in n Natronlauge. Nach Erkalten säuert man mit Salzsäure an und läßt längs der Wand des Reagensglases 2 Tropfen verdünnte Eisen(III)-chloridlösung zufließen.

Gruppe I.	Gruppe II.
Es bildet sich ein roter Ring (Rhodanwasserstoffsäure). Rhodanine und 2-Thion-4-oxazolidone, die am Stickstoffatom nicht substituiert sind. Salze der Rhodanwasserstoffsäure.	Es bildet sich ein gelber Ring. Rhodanine, die am Stickstoffatom substituiert sind, Thiazolidindione, Pseudothiohydantoine, Thiazolidone u. a.

Gruppe I.

Nach Durchmischen setzt man Ammoniak im Überschuß zu.

A. Violettrote oder braune Färbung.	B. Grüne Färbung.	C. Farblose Lösung.
Rhodanin 5-Alkylrhodanine 5-Alkylidenrhodanine	5-Arylidenrhodanine	Salze der Rhodanwasserstoffsäure

[1] Ž. anal. Chim. 6, 308 (1951) [Russisch]. Lemberger Staatliches Medizinisches Institut.

Gruppe II.

Nach Durchmischen setzt man Ammoniak im Überschuß zu.

D. Violettrote Färbg.	E. Grüne Färbung	F. Deutliche Bildung von FeS	G. Farblose oder gelbe Lösung
Thiazolidindion, Pseudothiohydantoin, 4-Thiazolidone, Carbaminylthioglykolamide, Amide und Salze der Thioglykolsäure, einige Disulfide	5-Arylidenthiazolidindione, 5-Arylidenpseudothiohydantoine, S-Benzylthioharnstoff, Xanthogenate	3-Arylrhodanine, 3-Alkylrhodanine, Thioharnstoffe, Senföle, einige Disulfide	Penicillin, Thiocain, Pentotal, Xanthanwasserstoff, Methylthiouracil, Phenylhydrazon und Oxim des 5-Benzilidenrhodanins

W. Antoni.

Zum Nachweis und zur Bestimmung kleiner Mengen Methanol in Äthanol oder Wasser benutzt E. Bremanis[1] die von ihm[2] entwickelte photometrische Methode zur Bestimmung von Formaldehyd. Das zu bestimmende Methanol wird zunächst mit Permanganat in Formaldehyd übergeführt.

Ausführung der Bestimmung: 2 ml einer genau 5 Vol%igen alkoholischen Lösung von unbekanntem Methanolgehalt werden in einem 10 ml-Schüttelcylinder mit Schliffstopfen mit genau 5 ml Kaliumpermanganat-Phosphorsäure-Lösung (60 ml 0,1 n $KMnO_4$-Lösung aufgefüllt auf 100 ml mit 1 molarer Phosphorsäure-Lösung) geschüttelt. Nach 15 min wird mit 2 ml Oxalsäure-Schwefelsäure-Lösung (6,3 g reine $H_2C_2O_4 \cdot 2\,H_2O$ + 10 g reinste H_2SO_4 gelöst zu 100 ml) geschüttelt. (Achtung! CO_2-Entwicklung.) Nach weiteren 15 min füllt man die farblose Lösung mit Wasser bis zur Marke auf.

Im Reagensglas wird 1 ml dieser Lösung mit 1 ml Chromotropsäure-Lösung (1,5%ig) und 8 ml Schwefelsäure (1 Vol. Wasser + 3 Vol. 96%ige H_2SO_4) versetzt und nach dem Umschütteln im Wasserbad bei 60° C erwärmt (15—20 min). Nach dem Abkühlen mißt man die entstandene Farblösung in einer 10 mm-Küvette im Pulfrich-Photometer unter Vorschalten von Filter S 57 — bei Hg-Lampe Filter Hg 578 — gegen eine Vergleichslösung.

Der Methanolgehalt in 0,2 ml der 5 Vol%igen alkoholischen Lösung wird nach folgender Formel in μg errechnet:

$$c = E \cdot 57{,}2 - 3{,}7$$

(c = Methanolgehalt, E = Extinktion bei der 10 mm-Küvette). Nach der angegebenen Methode soll Methanol in Wasser bis zu einer Verdünnung von 1 : 50000 und in Äthanol bis zu einem Zusatz von 1 : 2500 nachweisbar sein. J. Koch.

Allylalkohol läßt sich bromatometrisch oder acidimetrisch auf Grund der Umsetzungen

$$CH_2{:}CH \cdot CH_2OH + Br_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2OH$$
$$CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2OH + H_2O = CH_2Br \cdot CHOH \cdot CH_2OH + HBr$$

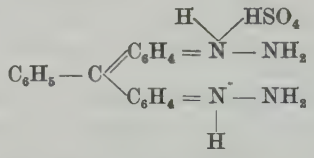
nach E. Schulek und I. Bayer[3] wie folgt bestimmen.

Bromatometrisches Verfahren. Die wäßrige Lösung von 0,25—50 mg Allylalkohol wird in einem Erlenmeyer-Kolben mit 10 ml 10%iger Salzsäure und 0,5 g Kaliumbromid versetzt. Zu der mit Wasser auf 50 ml verdünnten Mischung fügt man 1 Tropfen einer 0,2%igen alkoholischen Lösung von p-Äthoxychrysoidin als Indicator und titriert mit 0,01 n bzw. 0,1 n Kaliumbromatlösung. Man kann auch über-

[1] Z. Lebensmittelunters. **93**, 1 (1951). Chem. Landesuntersuchungsanst., Stuttgart.
[2] Diese Z. **130**, 44 (1949/50).
[3] Acta pharmac. internat. **1**, 177 (1950).

schüssiges Bromat zufließen lassen und den Überschuß jodometrisch zurücktitrieren. Beide Arten des Verfahrens sind auch in Gegenwart von Glycerin und Äthanol nicht aber von Formaldehyd und Acetaldehyd anwendbar. — *Acidimetrisches Verfahren.* Die wäßrige gegen Methylrot neutrale Lösung von 10—60 mg Allylalkohol wird in einem Kochkolben auf 50 ml verdünnt und dann tropfenweise mit Bromwasser bis zur bleibenden Braungelbfärbung versetzt. Nach Fortkochen des Bromüberschusses wird in der erkalteten Lösung Bromwasserstoff bestimmt, indem man mit 0,1 n Natronlauge bis zum Farbumschlag von Methylrot titriert. Statt den Bromüberschuß in der Hitze zu verjagen, kann man ihn durch Schütteln mit Quecksilber(I)-chlorid binden. Vor der Titration sind dann noch 1—2 g Kochsalz zuzufügen. — Die Beleganalysen zeigen bei allen Verfahren meist um einige Zehntelprozente zu hohe Werte. R. Lang.

Eine neue Reaktion auf Aldehyde beschreiben G. Ottolino und M. Valente[1]. Durch Kochen mit 5%iger Schwefelsäure wird das Hydrazon eines Triphenylmethanfarbstoffes in das entsprechende Dihydrazin übergeführt. Das Dihydrazin der Formel



zu 0,2% in verdünnter Schwefelsäure gelöst, ist das verwendete Reagens. Durch Aldehyde schlägt seine rote Färbung nach Bläulichgrün um. Benzaldehyd läßt sich damit in Methanol noch in einer Verdünnung von 1 : 1000000 und Formaldehyd in wäßriger Lösung in der Verdünnung von 1 : 100000 nachweisen. Auch Urotropin und Helmitol liefern diese Reaktion. Lösungen mit 0,5 g dieser Substanzen je 100 ml Wasser, mit einigen Tropfen Reagens versetzt, verfärben sich nach 15—20 min nach Bläulichgrün. In 10 ml Bittermandelwasser ist Benzaldehyd so ebenfalls nachweisbar; in gleicher Weise prüft man Äther und absoluten Alkohol. 1 ml Amylnitrit wird mit dem 1:10 verdünnten Reagens geschüttelt.

Zum Formaldehyd-Nachweis im Harn versetzt man 20 ml davon mit einigen Tropfen des Reagenses. Beim Auftreten der Bläulichgrünfärbung schüttelt man mit Chloroform aus. Der Nachweis ist noch 36 Std nach Verabreichung von Helmitol durchführbar. Zum Nachweis von Formaldehyd in Butter suspendiert man 50 g in 500 ml dest. Wasser und destilliert mit Wasserdampf ab. 20 ml des Destillats versetzt man mit einigen Reagenstropfen. H. Freitag.

Formaldehyd. *Bei der Herstellung des Fuchsin-Sulfit-Reagenses für die Bestimmung* von Formaldehyd erzielt man nach L. Segal[2] eine farblose Ausgangslösung dadurch, daß man, wenn nach Zusatz von Säure zu Fuchsin eine mehr oder weniger starke Rotfärbung auftritt, das Reagens nach einigen Minuten mit 1 g Entfärbungskohle (Norit usw.) pro 500 ml Lösung gründlich durchschüttelt; zuviel Kohle beseitigt das Farbvermögen gänzlich. Man filtriert durch Papier und bewahrt das wasserhelle Reagens in verstopfter Flasche auf. H. Zellner.

Die acidimetrische Bestimmung von Formaldehyd führt W. Krause[3] einfach und quantitativ mit der Oximmethode durch. Das Verfahren kommt besonders in Fällen

[1] Boll. Soc. ital. Biol. sper. **27**, 446 (1951).

[2] Analytic. Chemistry **23**, 1499 (1951). Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, La.

[3] Pharm. Zentralhalle Dtschld. **90**, 218 (1951).

in Betracht, in denen die üblichen acidimetrischen Verfahren mit Sulfit, Überführung in Hexamethylentetramin oder mit Wasserstoffperoxyd nicht gangbar sind.

Etwa 2 g genau gewogene Formaldehydlösung verdünnt man mit 50 ml Wasser, setzt 4 Tropfen Mischindicator aus 0,1%iger alkoholischer Dimethylgelblösung und 0,1%iger alkoholischer Methylenblaulösung (1:1) zu und neutralisiert mit n Kalilauge bis Graugrün. Dazu gibt man die Lösung von 2,5 g Hydroxylaminhydrochlorid in 50 ml Wasser, die ebenfalls wegen hydrolytischer Spaltung zuvor mit 4 Tropfen des gleichen Mischindicators und n Kalilauge auf Graugrün eingestellt wurde. Man läßt diese Mischung in verschlossenem Kölbchen bei Zimmertemperatur 1 Std lang stehen, wobei sie einen tiefvioletten Farbton annimmt. Man titriert dann mit n Kalilauge wieder auf Graugrün zurück. 1 ml n Kalilauge entspricht 30,03 mg Formaldehyd. Geringere Formaldehydmengen versetzt man mit 1 g Hydroxylaminhydrochlorid in 50 ml Wasser und titriert mit 0,1 n Lauge. H. Zellner.

Zur raschen colorimetrischen Bestimmung von Formaldehyd in entgifteten Bakterienfiltraten (Toxoiden), in denen der Gehalt an freiem Formaldehyd 0,02% nicht überschreiten darf, verbesserten M. B. Jacobs, Eleanor L. Eastman und D. L. Shepard[1] die Schryversche Methode, die auf der Reaktion mit Phenylhydrazin-Cyanoferrat(III) beruht. Es gelingt, die entstandene Färbung so zu stabilisieren, daß eine photoelektrische Messung durchführbar ist. 1 Teil Formaldehyd kann in 500000 Teilen des Bakterienfiltrats bestimmt werden.

Reagenzien: Man bereitet täglich frisch eine Lösung von 5 g $K_3Fe(CN)_6$ in 100 ml Wasser. Das Phenylhydrazinreagens stellt man täglich frisch durch Auflösen von 1,38 g $C_6H_5NHNH_2 \cdot HCl$ in 100 ml Wasser her. Die Standard-Formaldehyd-Lösung gewinnt man durch Verdünnen von 8,2 ml 37%iger Formalinlösung zu 1 Liter. Die Konzentration bestimmt man nach M. Ripper[2].

Ausführung: 2 ml der Toxoidprobe werden in einen 10 ml-Meßkolben pipettiert und zur Marke verdünnt. 1 oder 2 ml dieser Stammlösungen gibt man in mit Glasschliffstopfen versehene 15 ml-Reagensgläser, ergänzt auf 5 ml mit Wasser, fügt 1 ml der Kaliumeisen(III)-cyanidlösung zu, verschließt und schüttelt. Nach Zugabe von 4 ml konz. Salzsäure aus einer Bürette wird wieder geschüttelt. Man versetzt dann mit 2 ml Phenylhydrazinlösung, schüttelt gründlich, läßt 15 min stehen und überträgt die Lösung mehrmals in die Colorimeterröhre und zurück, um von Gasblasen zu befreien. Schließlich füllt man dies Colorimeterrohr und mißt die Färbungsintensität (Klett-Summerson, Grünfilter Nr. 54). Die *Eichkurve* bestimmt man, indem man 1 ml der rohen Bakterientoxinlösung auf 10 ml mit Wasser im Meßkolben verdünnt, je 2 ml dieser Lösung auf eine Reihe von 15 ml-Reagensgläsern verteilt, die mit Glasstopfen verschließbar sind, und Formaldehydlösung von bekanntem Gehalt zufügt, so daß im Bereich von 10—120 μg verschiedene, sich um 10—15 μg unterscheidende Konzentrationen vorliegen. Der Kurvenverlauf ist linear. H. Freytag.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Acetaldehyd, Aceton und 1,2-Propylenglykol ändern St. Dal Nogare, T. O. Norris und J. Mitchell jr.[3] die bekannte Jodoform-Methode insofern ab, als sie das Jodoform mit Chloroform extrahieren und in dieser Lösung im UV-Licht spektrophotometrieren. Das UV-Absorptionsspektrum des Jodoforms besitzt 3 Maxima, von denen das Maximum bei 347 mμ am schärfsten ausgeprägt ist. Das Beersche Gesetz gilt im Bereich zwischen 0 bis 3 mg

[1] J. Amer. pharmaceut. Assoc. **40**, 365 (1951). Bureau of Laborat., Dep. of Health, New York.

[2] Monatsh. (Wien) **21**, 1079 (1900).

[3] Analytic. Chemistry **23**, 1473 (1951). Polychemicals Department, Chemical Division, E. I. du Pont de Nemours & Co.,Inc., Wilmington, Del.

CHJ_3 in 25 ml $CHCl_3$. Störend wirken u. a. Ketone, Aldehyde (außer Formaldehyd), Äthylalkohol, Isopropylalkohol, sec.-Butylalkohol. Die Störungen können zum Teil ausgeschaltet werden.

Zur Bestimmung von Acetaldehyd oder Aceton pipettiert man 10 ml 20%iger Jodlösung (400 g KJ, 200 g J in 800 ml Wasser) in einen 125 ml-Scheidetrichter, fügt 3,3 ml 20%iger Natronlauge zu und mischt durch Umschwenken. Wenn nötig werden zur deutlichen Orangefärbung noch ein paar Tropfen Jodlösung zugegeben. Dann setzt man 5 ml der Probelösung zu, die höchstens 0,4 mg Aceton oder Acetaldehyd enthalten soll, mischt und läßt bei zugestopftem Scheidetrichter 5 min bei Zimmertemperatur stehen, wobei die Orangefärbung der Lösung wenn nötig durch Zusatz von ein paar Tropfen Jod aufrechterhalten wird. Nach dieser Zeit entfärbt man mit einigen Tropfen 5%iger Thiosulfatlösung. Sodann schüttelt man mit 22 bis 24 ml Chloroform aus und zieht die Chloroformschicht in einen zweiten 125 ml-Scheidetrichter, der die gleiche Menge Wasser enthält, ab. Nach gründlichem Durchmischen zieht man die organische Schicht, durch wasserfreies Natriumsulfat von Wassertropfen befreit, in einen 25 ml-Meßkolben ab und füllt mit Chloroform auf, das man durch das verwendete Natriumsulfat laufen läßt. Man mißt die Absorption bei 347 mμ gegen ein Blindmuster von Chloroform.

Die Bestimmung von *Aceton in Cyclohexanol* führt man wegen der beschränkten Löslichkeit des Cyclohexanols in dem Reaktionsmedium nur in Konzentrationen bis höchstens 0,5% aus. Man entnimmt der Ausgangslösung 0,1 ml Anteile, die man dem analogen Verfahren wie oben unterwirft, die Wartezeit jedoch auf 2 min beschränkt, um Oxydation zu Cyclohexanon zu vermeiden.

Zur Bestimmung von 1,2-Propylenglykol verdünnt man erst die Mischung mit Äthylenglykol zu einem Gewicht von 2—4 g, verdünnt im 250 ml-Meßkolben mit Wasser bis zur Marke, entnimmt von der Lösung 5 ml und ergänzt diese im 100 ml-Meßkolben mit 45 ml Wasser. Nach Zusatz von 0,5 g Perjodsäure destilliert man gleich anschließend bis auf einen Rest von 1 ml ab und fängt verlustlos in einem eisgekühlten 50 ml-Meßkolben auf. Man ergänzt das Destillat bei Raumtemperatur zur Marke und bestimmt den gebildeten Acetaldehyd in Anteilen des Destillates von 0,1—0,5 ml nach dem beschriebenen Verfahren. H. Zellner.

Für die Mikrobestimmung von Citronensäure empfiehlt A. Buffa[1] eine Modifikation der Methode von Kachanova, Myasnaya und Molochnaya[2]. Die Methode beruht auf der bekannten Überführung der Citronensäure in Pentabromaceton, das jodometrisch bestimmt wird. Die zu untersuchenden Lösungen sollen 0,1—1,0‰ Citronensäure enthalten. 10—50 ml der Lösungen werden mit 5 n H_2SO_4 angesäuert und mit 1 ml einer gesättigten KBr-Lösung versetzt. Aus einer Pipette fügt man langsam 5%ige $KMnO_4$-Lösung bis zur Erreichung einer beständigen Blau-Braunfärbung zu. Man vermischt, bis sich ein dunkler Niederschlag von Pentabromaceton bildet. Dann hält man bei 45—48° C, damit das freie Brom verschwindet. Die Temperatur muß konstant bleiben. Nach dem Abkühlen behandelt man bis zur Entfärbung mit gesättigter Fe(II)-sulfatlösung. Man schüttelt mit ca. 40 ml Äther oder Petroläther und engt den Auszug nach Zufügen von 20 ml 95%igem Äthanol und 8 ml 70%iger Essigsäure auf 10 ml ein. Man erwärmt auf 45° C und versetzt mit ausreichend 20%iger alkoholischer KJ-Lösung. Dann wird 5 min lang auf 70° C erwärmt und rasch abgekühlt. Nach Verdünnen auf etwa 20 ml mit Wasser titriert man mit 0,1 n Thiosulfatlösung unter Benutzung von Stärke als Indicator. 1 ml 0,1 n Thiosulfatlösung entspricht 0,003501 g Citronensäure. H. Freytag.

[1] Ann. di Chimica **40**, 617 (1950).
[2] Chem. Abstr. **42**, 1360 (1948).

Eine photocolorimetrische Mikromethode zur Bestimmung von Milchzucker und anderen reduzierenden Zuckerarten beschreibt M. N. Tulčinskij[1]. Nach Oxydation des Zuckers mit Chromat in alkalischer Lösung wird die Grünfärbung des dabei entstandenen Chrom(III)-salzes, die der vorhandenen Zuckermenge proportional ist, gemessen. Vor der Bestimmung von Lactose in Milch werden koagulierbare Eiweißstoffe entfernt. Außer Lactose können in analoger Weise auch Glucose, Maltose, Fructose und (nach Inversion) Saccharose bestimmt werden.

Arbeitsweise: 1 ml Milch wird mit 11 ml Wasser, 1 ml 10%iger Aluminiumsulfatlösung, 1 ml 0,45 n Natronlauge und 1 ml gesättigter Natriumfluoridlösung versetzt und gut vermischt. Nach 15 min filtriert man, um ein klares Filtrat zu erhalten, zweimal durch das gleiche Filter. 3 ml des Filtrats werden in einem Reagensglas mit 6 ml 0,25 n Kaliumchromatlösung (1,6185 g K_2CrO_4 in 100 ml Lösung) und 3 ml 2 n Sodalösung 15 min im siedenden Wasserbad erhitzt. In 12 ml der Reaktionsmischung sollen nicht mehr als 12 mg Lactose enthalten sein. Nach dem Abkühlen kann sofort colorimetriert werden. Zum Vergleich führt man einen Parallelversuch mit einer Lösung mit bekanntem Gehalt an Lactose aus. Als farbbeständige Standard-Farblösung ist auch eine mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung von $NiSO_4$ oder $NiCl_2$ geeignet. W. Antoni.

Zur Bestimmung von Stärkeäthern empfiehlt C. J. Snijders[2] eine jodometrische und eine colorimetrische Methode. Das jodometrische Verfahren beruht auf der Hydrolyse des Stärkeäthers mit Salzsäure, wobei die gebildete Glucose nach Luff bestimmt wird. Zur Ausführung löst man in 1,0—1,5 n Salzsäure den Stärkeäther (z. B. das Handelsprodukt Solvitose H) auf dem Dampfbad. Nach 1 Std ist die Umsetzung zu Glucose vollendet. Etwa anwesende Seife ist zersetzt und wird durch Ausschütteln entfernt. Das Ergebnis der Luffschen Bestimmung liefert mit 0,9 multipliziert den Dextringehalt, der nach Umrechnung mit dem Faktor 1,3 zum Solvitose-Gehalt führt.

Die colorimetrische Bestimmung beruht auf der Blaufärbung des Stärkeäthers mit Jod. Fettstoffe werden durch 5 min langes Erwärmen mit Essigsäure und Ausschütteln mit Pentanol entfernt. Dann setzt man einen geringen Überschuß 0,01 n Jodlösung zu, der so bemessen ist, daß seine Eigenfarbe nicht stört. Die Färbung der Lösung vergleicht man mit einer Standardlösung des Stärkeäthers. Bei Berechnung ist der Wassergehalt des Stärkeäther-Präparats zu berücksichtigen. Wegen der Empfindlichkeit der Blaufärbung sind stets die gleichen Chemikalien zu benutzen. Der Temperaturempfindlichkeit trägt man durch Colorimetrieren im Thermostaten bei 20° C Rechnung.

Stärkeäther lassen sich als *Indicatoren* [5 g/Liter $Hg(CN)_2$ als Konservierungsmittel] in der Jodometrie gebrauchen. H. Freytag.

Aromatische Nitro-, Nitroso- und Azoxyverbindungen kann man nach Lloyd S. Nelson und D. E. Laskowski[3] mit Lithiumaluminiumhydrid nachweisen, indem jene Verbindungsgruppen unter Farbänderung zu Azoverbindungen reduziert werden. Man löst etwa 100 mg der zu prüfenden Substanz in 5 ml absolutem Äther und gibt ca. 10 mg Lithiumaluminiumhydrid hinzu. Eine innerhalb 5 min eintretende bleibende Farbänderung wird positiv gedeutet. Aliphatische Nitroverbindungen, Nitrate und Nitrite stören nicht. F. Neumann.

---

[1] Ž. prikl. Chim. **24**, 179 (1951) [Russisch]. Lehrstuhl für allgemeine und analytische Chemie des Leningrader Instituts für Kühl- und Milchindustrie.

[2] Chem. Weekbl. **1951**, 74. Arnhem, Algemene Kunstsyde Unie N. V.

[3] Analytic. Chemistry **23**, 1495 (1951). Illinois Institute of Technology, Chicago 16, Ill.

Bis-chlorphenol und andere phenolische Verbindungen bestimmen A. J. Singer und E. R. Stern[1] spektrophotometrisch mittels der Reaktion von Gibbs[2], bei der 2,6-Dibromchinonchlorimid als Reagens mit Phenolen, die in Parastellung nicht substituiert sind, die entsprechenden 2,6-Dibromindophenole bildet. Die Brauchbarkeit dieses Verfahrens bestätigten die Verf. an Bis(2-oxy-5-chlorphenyl)methan, 2,2′-Methylen-bis (3,- 4-, 6-trichlor-phenol) (= Hexachlorophen), Thymol und Phenol. Die Färbung wird am kräftigsten bei p_H 9,8, ist aber beständiger bei p_H 11, weshalb man beim Vermischen der Reagenzien auf p_H 9,8 einstellt, 15 min danach aber mit Natronlauge auf p_H 11,0 erhöht. Die Farbstärke folgt in weiten Konzentrationsbereichen dem Lambert-Beerschen Gesetz. Die Absorptionsmaxima liegen zwischen 575 und 680 mμ. Zur Untersuchung geht man aus von Lösungen, die etwa 20 mg der zu bestimmenden phenolischen Verbindungen in 100 ml 1%iger Natronlauge enthalten. Die Reagenslösung bereitet man durch Auflösen von 80 mg 2,6-Dibromchinonchlorimid in 25 ml acetonfreiem Äthanol. Zu 1—5 ml der Analysenlösung, die man bei weniger als 5 ml mit 1%iger Natronlauge auf 5 ml verdünnt, fügt man 10 ml Boratpufferlösung von p_H 8,3 worauf die Mischung einen p_H-Wert von 9,8 annimmt, versetzt für je 0,5 mg Phenolverbindung mit 1 ml Reagenslösung, gibt nach 15 min 3 ml 1%ige Natronlauge dazu, verdünnt mit Wasser auf 100 ml und mißt die Extinktion. F. Neumann.

Für die photometrische Bestimmung von Furfurol ist nach E. W. Rice[3] die bisher verwendete Reaktion mit Anilinacetat[4] wenig geeignet, weil die erhaltene Färbung unstabil ist. Dagegen erweist sich die mit einem p-Bromanilin-Thioharnstoffreagens erhaltene Färbung als allen bisherigen Methoden überlegen. Der Vergleich der Standardkurven zeigt eine dreimal größere Empfindlichkeit der neuen gegenüber der Anilinacetat-Methode bei einem optimalen Anwendungsbereich von 0,9—6 Mikrogramm (gegen 4—14 Mikrogramm). Als farbbildendes Reagens dient eine Lösung von 2 g p-Bromanilin in 95 ml mit Thioharnstoff gesättigter Essigsäure + 5 ml dest. Wasser. Die Färbung erreicht nach ca. 30 min ein Maximum, bleibt bei Raumtemperatur 20 min konstant, um dann langsam zu verblassen. Die Messung der zu analysierenden Lösung erfolgt bei 520 mμ im Vergleich mit einer Standard-Lösung (4 mg Furfurol in 1 l Xylol) unter Anwendung von 1 ml Lösung und 5 ml der p-Bromanilin-Lösung und Eichung (Nullwert) des Photometers mit einer Blindprobe (1 ml Xylol + 5 ml p-Bromanilin-Lösung). Die zu analysierenden Lösungen von Furfurol verschiedenster Herkunft werden aus den wäßrigen Lösungen (5 ml) durch 2½stündiges Rückflußkochen mit 25 ml Xylol und 3 ml konz. Salzsäure erhalten. G. Peukert.

Die Farbreaktion der Thiophenderivate mit Ammoniumhexanitratocerat (IV) $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, die bereits in einer früheren Veröffentlichung von H. D. Hartough[5] erwähnt wurde, hat derselbe Autor[6] einer weiteren Untersuchung unterzogen. Es ergibt sich daraus, daß die Reaktion nicht spezifisch ist, sondern daß auch Pyrrol, Indol, Carbazol und Phenol usw. ähnliche Farbreaktionen ergeben. Immer-

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1511 (1951). Research Laboratory, Amm-i-dent, Inc., Jersey City 6, N. J.

[2] J. of Biol. Chem. **72**, 649 (1927).

[3] Analytic. Chemistry **23**, 1501 (1951). The Helen L. and Mary E. Warwick Memorial, The George Washington University School of Medicine, Washington, D. C.

[4] Vgl. R. E. Reeves und J. Munro, Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **12**, 551 (1940).

[5] Analytic. Chemistry **20**, 860 (1948).

[6] Analytic. Chemistry **23**, 1128 (1951). Socony-Vacuum Laboratories, Paulsboro, N. J.

hin zeigen 21 untersuchte Thiophenderivate innerhalb weniger Sekunden typische, im Original näher aufgeführte Farbänderungsfolgen, auch lassen sich 9 homologe Methyltiophene sicher voneinander unterscheiden; tertiäre Butyltiophene nehmen nur langsam eine Färbung an, auch Chlortiophene reagieren schwach; Thionaphthene und Dibenzthiophene sind wie Thiophen gefärbt. Von anderen organischen Schwefelverbindungen geben nur Sulfide eine leicht unterscheidbare Farbreaktion. Als Reagens löst man 400 g $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ in 1 Liter 2 n Salpetersäure und nimmt 0,5 ml des Reagenses auf 0,05—0,1 ml der zu prüfenden Verbindung. Nach kräftigem Durchschütteln treten in wenigen Sekunden die ersten Farbänderungen auf; die Reaktion ist im allgemeinen in einigen Minuten beendet. H. Zellner.

Die spektrophotometrische Bestimmung von o-Oxychinolin und einigen seiner Halogenderivate, beruhend auf der Messung der Lichtabsorption, die die in 2-Methoxyäthanol (Methyl-Cellosolve) gelösten, intensiv grünen Eisen(III)-Komplexe dieser Verbindungen verursachen, beschreiben W. T. Haskins und G. W. Luttermoser[1]. Diese Komplexe (es handelt sich um die von o-Oxychinolin, 5-Chlor-oxychinolin, 5-Chlor-7-jod-oxychinolin und 5,7-Dijod-oxychinolin) haben ein Absorptionsmaximum bei 650 mμ. Ein Säuregehalt, entsprechend einem p_H-Wert unter 1, zerstört oder vermindert die Intensität der Färbung. Diese wird durch geringe Veränderungen im Wassergehalt des nicht hygroskopischen Lösungsmittels kaum beeinflußt. Das Beersche Gesetz gilt bis zu 0,5 mg der organischen Komponente, nur o-Oxychinolin zeigt schon in Mengen über 0,35 mg Abweichungen. Zur Bestimmung wird das Oxin oder sein Halogenderivat in 2-Methoxyäthanol, wenn nötig unter Erwärmen, gelöst und die Lösung mit dem Lösungsmittel so weit verdünnt, daß 1 ml 0,05—0,5 mg der Verbindung enthält. Nun pipettiert man 1 ml der Lösung in einen 10 ml-Meßzylinder, fügt 0,5 ml Eisen(III)-chloridlösung zu (diese enthält je Liter 1 g Fe, 1 ml konz. HCl, Rest Wasser) und ergänzt das Volumen mit dem Lösungsmittel auf 5 ml. Nach Durchmischen mißt man die Absorption gegen eine Blindprobe aus 0,5 ml Eisen(III)-chloridlösung, die mit 2-Methoxyäthanol auf 5 ml ergänzt wurde. Zur Analyse von Mischungen aus Oxin und eines seiner Halogenderivate bestimmt man die Gesamt-Lichtabsorption der Eisenkomplexe, gießt dann die Lösung zu 25 ml n Salzsäure, extrahiert das Halogenderivat mit fünf 5 ml-Portionen von Äthylendichlorid, verdampft das Extraktionsmittel durch einen Luftstrom und bestimmt die Lichtabsorption des Rückstandes, den man zuvor wieder in 2-Methoxyäthanol gelöst und in den Eisen(III)-Komplex übergeführt hat. Auf diese Weise erhält man die Lichtabsorption des Halogenderivates allein. Die Differenz beider Absorptionsmessungen entspricht der Absorption des Oxins. Die Verfasser geben eine Anweisung zur Anwendung des Verfahrens auf den *Harn* von Versuchstieren (Kaninchen).

Die Titration von o-Oxychinolin und o-Oxychinaldin mit Permanganat kann nach J. P. Phillips und F. J. O'Hara[2] entsprechend den Gleichungen

$$5\,C_9H_7NO + 16\,KMnO_4 + 24\,H_2SO_4 = 5\,C_7H_5NO_4 + 10\,CO_2 + 16\,MnSO_4 + 8\,K_2SO_4 + 29\,H_2O \text{ bzw.}$$

$$5\,C_{10}H_9NO + 16\,KMnO_4 + 24\,H_2SO_4 = 5\,C_8H_7NO_4 + 10\,CO_2 + 16\,MnSO_4 + 8\,K_2SO_4 + 29\,H_2O$$

geleitet werden, wenn man folgendermaßen verfährt: 13—29 mg o-Oxychinolin oder eine entsprechende Menge von Metalloxinat (z. B. Al-Oxinat) löst man in etwa 10%iger Schwefelsäure und fügt überschüssige 0,1 n Permanganatlösung zu.

[1] Analytic. Chemistry **23**, 456 (1951). National Institutes of Health, Public Health Service, Bethesda 14, Md.

[2] Analytic. Chemistry **23**, 535 (1951). University of Louisville, Louisville, Ky.

Der Permanganatüberschuß soll 0,5—2 ml über die zur Oxydation erforderliche Menge betragen. Nach 15 min fügt man 0,5 g KJ hinzu und titriert das entbundene Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung. Die Größe des Permanganatüberschusses und die Reaktionszeit müssen eingehalten werden, wenn der Fehler 0,4 mg nicht übersteigen soll. Analog verfährt man mit o-Oxychinaldin, von dem man 10—30 mg analysiert. Der Permanganatüberschuß kann hierbei jedoch erheblich größer sein, nämlich 0,5—10 ml gewählt werden, und die Oxydationszeit kann über 15 min ausgedehnt werden, ohne daß größere Fehler entstehen. R. Lang.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche Methoden.

Die Anwendung des Schmutztestes auf der Suche nach Verunreinigungen von Mehl durch Nager und Insekten beschreiben A. Guilbot und J. Bure[1]. Das Verfahren besteht in der Isolierung der Schmutzteilchen durch enzymatische Verdauung oder Hydrolyse und anschließender Anreicherung in der Phasengrenzfläche Wasser-Benzin. Zur enzymatischen Verdauung werden 50 g Mehl mit Wasser zu einer Suspension verrührt, mit einer filtrierten Lösung von 5 g Pankreatin gemischt und mit tertiärem Natriumphosphat auf p_H 7—8 gebracht. Nach 15 min wird der p_H-Wert wenn notwendig wieder berichtigt; dann läßt man bei 35° über Nacht stehen. — Zur Hydrolyse werden 50 g Mehl in eine wäßrige Suspension von 400 ml Volumen übergeführt. Nach Zugabe von 17 ml konz. Salzsäure erhitzt man zum Sieden und läßt die Suspension 10 min kochen. — Die erhaltenen Flüssigkeiten werden in eine Wildmansche Flasche übergeführt (Abb. 1); man fügt 20—40 ml Benzin hinzu und bewegt das Gemisch vorsichtig, ohne Luftblasen einzubringen. Man füllt mit Wasser auf, bis die Benzinschicht den Flaschenhals ausfüllt. Nach 20—30 min, während deren man mehrfach die Flüssigkeit bewegt hat, trennt man die Benzinschicht durch Heben des Gummistopfens einschließlich der Phasengrenzfläche von der übrigen Flüssigkeit ab. Diesen Vorgang wiederholt man nach Zugabe neuen Benzins mehrmals, sammelt schließlich die Schmutzteilchen auf einem Filter und beobachtet sie unter dem Mikroskop. Nach den amerikanischen Bestimmungen ist ein Mehl dann zu beanstanden, wenn mehr als 2 Ratten- oder Mäusehaare und mehr als 5—6 Reste von Insektenleibern in 100 g gefunden werden. L. Acker.

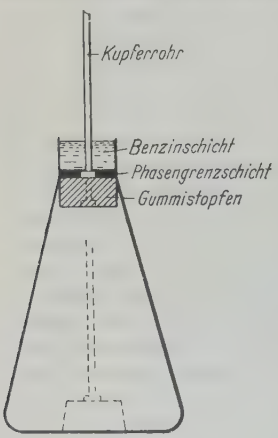


Abb. 1. Wildmansche Flasche.

Nach einer vergleichenden Untersuchung der Methoden zur Bestimmung von Eiweiß- und Fettstoffen in Nährrationen, die P. F. Voronin[2] durchführte, beträgt bei der Bestimmung der *Eiweißstoffe* die Streuung der Werte nach der Methode von Kjeldahl 2,5%, nach der Formolmethode 4,7%, nach der Methode der Nesslerisation 10,1% und nach Kulenok 8,4%. Bei der Bestimmung von *Fetten* nach der Methode von Gerber beträgt die Streuung 15,4% gegenüber 2,6% nach

[1] Ann. Falsificat. et Fraudes **43**, 17 (1950).

[2] Gig. i. San. (Hygiene u. Sanitätsw.) **1951**, 53 [Russisch].

Soxhlet, 5,4% nach Polenske und 4,8% nach Garnag. Für die Untersuchung von Nährstoffen wird die Anwendung der Formolmethode und der von Garnag vorgeschlagen, welche sich durch genügende Genauigkeit und Schnelligkeit auszeichnen. A. Trofimow.

In Ergänzung zu dem Analysengang für diätetische Nährmittel[1] teilen H. Hadorn, R. Jungkunz und K. W. Biefer[2] eine Methode zur Bestimmung der diastatischen Kraft mit, die gut reproduzierbare Werte liefert. 5 g des zu untersuchenden Nährmittels werden in 100 ml Wasser gelöst (Stammlösung). In zwei 100 ml-Meßkölbchen pipettiert man 50 ml 2%ige Stärkelösung und 2,5 ml Acetatpuffer von p_H 4,3. Nach 15 min langem Stehen im Wasserbad bei 20° C gibt man in das Meßkölbchen I 10 ml der Stammlösung. Nach einer Reaktionszeit von 30 min versetzt man Kölbchen I mit 2,5 ml n NaOH-Lösung und Kölbchen II mit 10 ml Stammlösung (Blindversuch). Nun wird zur Marke aufgefüllt und der Zucker jodometrisch bestimmt. 5 ml der Lösung werden im Jodzahlkölbchen mit 0,02 n J_2-Lösung und 0,5 ml n NaOH-Lösung gut gemischt. Nach 3—5 min langem Stehen im Dunkeln wird mit 1 ml n Salzsäure angesäuert und der Jodüberschuß mit 0,02 n Thiosulfat-Lösung zurücktitriert. Die Differenz des Jodverbrauches zwischen Hauptversuch und Blindversuch entspricht der aus Stärke gebildeten Maltose. 1 ml 0,02 n J_2-Lösung entspricht 3,42 mg wasserfreier Maltose. Die Menge wasserfreie Maltose, die unter den angegebenen Versuchsbedingungen aus 100 g des diätetischen Nährmittels gebildet wird, ergibt die diastatische Kraft in Lintner-Einheiten (L. E.).

Der Vorteil der Methode, die etwas niedrigere Werte liefert als die Lebensmittelbuch-Methode, wird darin erblickt, daß sie zur Bestimmung der diastatischen Kraft *aller* Nährmittelpräparate, auch derjenigen, die sich schlecht klären lassen, geeignet ist.

Die früher angegebene Methode zur Bestimmung der *Lecithin-Phosphorsäure* kann in wesentlich kürzerer Zeit durchgeführt werden, wenn man erstens die Einwaage verkleinert und zweitens den zu extrahierenden Rückstand zunächst einige Zeit direkt mit absolutem Alkohol kocht. J. Koch.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Milchsäure in Silagefuttermitteln benutzt A. J. G. Barnett[3] die Methode von B. F. Miller und J. A. Muntz[4] in der von S. B. Barker und W. H. Summerson[5] abgeänderten Form. Hierbei wird die Milchsäure mit Schwefelsäure oxydiert zu Acetaldehyd, der in Gegenwart von Kupferionen mit p-Oxydiphenyl eine purpurrote Farbe bildet. Da im Silagesaft nur wenig Eiweiß gelöst ist, kann die Enteiweißung gleichzeitig mit der Entzuckerung erfolgen. 5 g Silageprobe werden mit 100 ml heißem Wasser und 0,5 g Calciumhydroxyd verrührt und filtriert. Vom Filtrat verdünnt man 2 ml auf 10 ml, pipettiert davon 1 ml in eine Glasstopfenflasche, fügt 8 ml Wasser, 1 ml 0,8 m $CuSO_4$-Lösung und 1 g $Ca(OH)_2$ hinzu, schüttelt 20 min und filtriert. Von diesem zucker- und eiweißfreien Filtrat vermischt man 1 ml mit 0,05 ml 0,16 m $CuSO_4$-Lösung und 5 ml konzentrierter Schwefelsäure, verschließt, erhitzt 5 min in siedendem Wasser, kühlt, gibt 0,1 ml einer Lösung von 1,5 g p-Oxydiphenyl in 10 ml 5%iger Natronlauge hinzu, erwärmt zunächst 30 min auf 30—33°, zuletzt 2 min in siedendem Wasser, kühlt und colorimetriert. Gleichzeitig setzt man unter denselben Bedingungen eine Blindprobe und eine Probe mit einer bekannten Menge von reiner Milchsäure an. F. Neumann.

---

[1] H. Hadorn und R. Jungkunz, Mitt. Lebensmittelunters. **40**, 416 (1949); vgl. diese Z. **132**, 212 (1951).

[2] Mitt. Lebensmittelunters. **42**, 14 (1951).

[3] Biochemic. J. **49**, 527 (1951). Univ. Aberdeen.

[4] J. of biol. Chem. **126**, 413 (1938).

[5] J. of biol. Chem. **138**, 535 (1941).

Um Fälschungen von Citronenessig zu erkennen, ist nach H. HADORN und R. JUNGKUNZ[1] eine ausführliche Untersuchung notwendig. Sie umfaßt: Spez. Gewicht, Alkohol, flüchtige Säure, nichtflüchtige Säure, Gesamtsäure, Zucker, Asche und Aschenalkalität, gebundene Säure, totaler Extraktrest, Acetylmethylcarbinol und Sorbit.

Spez. Gewicht und Alkohol werden pyknometrisch bei 15° C bestimmt. Die Destillation des Alkohols erfolgt nach Neutralisation mit 30%iger Natronlauge. — *Flüchtige Säure* und *nichtflüchtige Säure*, die zusammen die direkt titrierbare *Gesamtsäure* (Fehler ± 0,1 ml 0,5 n Lauge) ergeben müssen, werden in bekannter Weise durch Titration mit 0,5 n Natronlauge bestimmt. Die flüchtige Säure wird in ml n Lauge und g Essigsäure in 100 ml, die nichtflüchtige Säure in ml n Lauge und g Citronensäure in 100 ml angegeben. — Der *indirekte Extrakt* (säurefrei) wird nach folgendem errechneten spez. Gewicht des säurefreien Extraktes aus der ACKERMANNschen Tab. 13 des Lebensmittelbuches entnommen:

$$\text{spez. Gewicht des säurefreien Extraktes} = d_1 - (d_2 + d_3 + d_4) + 3.$$

d_1 = spez. Gewicht des Citronenessigs, d_2 = spez. Gewicht der Essigsäure, d_3 = spez. Gewicht der Citronensäure, d_4 = spez. Gewicht des Alkohols (Destillat). Die Werte für d_2 und d_3 werden aus angegebenen Tabellen entnommen. — *Gesamtextrakt* = säurefreier Extrakt + nichtflüchtige Säure, ausgedrückt in g/l wasserfreie Citronensäure. — Der *Zucker* wird nach den Angaben des Lebensmittelbuches, *Asche und Alkalität* werden nach den Vorschriften für die Weinanalyse bestimmt. — Die *gebundene Säure*, ausgedrückt in g Kaliumcitrat im Liter, ergibt sich durch Multiplikation der Aschenalkalität (ml Lauge/l) mit dem Faktor 0,102. — Der *totale Extraktrest* wird nach folgender Formel errechnet: Totaler Extraktrest = Extrakt— (freie Säure + gebundene Säure + Zucker + Glycerin). — *Acetylmethylcarbinol* wird nach R. JUNGKUNZ[2], *Sorbit* nach F. M. LITTERSCHEID[3] und E. VOGT[4] wie folgt bestimmt:

Aus 20 ml Citronenessig wird durch Wasserdampfdestillation (400 ml Destillat) die Essigsäure entfernt. Den heißen Rückstand führt man quantitativ in einen 200 ml-ERLENMEYER über und erhitzt nach Zusatz von 1,5 g $CaCO_3$ 15 min lang auf dem Wasserbad. Anschließend wird über ein Asbestfilter gesaugt und durch Nachwaschen auf ein Volumen von ca. 50 ml gebracht. Das Filtrat wird auf 2—3 ml eingedampft, eventuell ausgeschiedenes Ca-citrat durch ein Wattefilter entfernt. Durch Nachwaschen erhält man ein Volumen von ca. 5 ml. Dieses Filtrat wird in einem 50 ml-Schüttelzylinder mit 10 ml Salzsäure (1,19) geschüttelt und mit 8—10 Tropfen o-Chlorbenzaldehyd versetzt unter erneutem Umschütteln (1 min).

Bei Vorhandensein von Sorbit bildet sich o-Chlortribenzalsorbit, der filtriert, mit 60 ml Wasser und dann mit ca. 75 ml Methanol gewaschen und nach dem Trocknen gewogen wird (Schmelzpunkt liegt zwischen 175—210°). Durch Multiplikation mit 0,332 wird auf Sorbit umgerechnet. J. KOCH.

Zur Nachprüfung der auf mechanischem Wege geeichten Butyrometer beschreiben A. DE HAAN und J. EISSES[5] einen Apparat, bestehend aus Lichtquelle, Küvette, Diaphragma, Butyrometerhalter, Projektionslinsen und Spiegel (Abbildung im Original). Die Butyrometer werden mit Quecksilber aus einer automatischen Pipette gefüllt, die nach dem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

[1] Mitt. Lebensmittelunters. **42**, 55 (1951). Laboratorium V. S. K. Basel.

[2] Mitt. Lebensmittelunters. **31**, 213 (1940).

[3] Z. Unters. Lebensm. **62**, 653 (1931); vgl. diese Z. **89**, 465 (1932).

[4] Z. Unters. Lebensm. **67**, 407 (1934); vgl. diese Z. **101**, 215 (1935).

[5] Nederl. Melk en Zuiveltijdschr. **4**, 225 (1950). Labor. der Rijkszuivelstation Leiden.

Berlin angegebenen Prinzip konstruiert wurde und den Zusatz ganz gleicher Mengen Quecksilber ermöglicht. Bei der kleinsten Skalenteilung, welche 0,1% Fett anzeigt, entsprechend etwa 170 mg Quecksilber, wird eine Genauigkeit von 1—2 Hundertteilen erreicht. Den Stand des Quecksilber-Meniscus an der Butyrometerskala liest man mittels einer vergrößernden Projektion auf einen mit Millimeterpapier bedeckten Schirm ab. Der Einfluß von Abweichungen durch Parallaxe wird leicht ausgeschaltet, wenn man die Butyrometer in vertikaler Richtung so bewegt, daß man das Bild der Quecksilberoberfläche immer auf die nämliche Stelle des Schirms bringt. — Die Arbeitsweise und die Handhabung der Pipette werden genau beschrieben und Beispiele für die Berechnung der Skalenabweichung bei Gerber-, Kehe- und van-Gulik-Butyrometern gegeben (4 Tafeln mit den Quecksilbergewichten und Korrekturen bei 15—25° C und für 1—8 bzw. 10—50% Fett).

A. Grohmann.

Über Nachweis und Bestimmung von Spülwasser im Rahm der zentralen Butteranlagen berichten P. Demont und N. Lederer[1]. Da das Spülwasser Geruch und Geschmack des Rahms ungünstig beeinflußt und zur mikrobiellen Infektion führt, ist sein Nachweis sehr wichtig. — Mittels eines besonderen „Gerber-Röhrchens", PD-Rohr genannt (Hersteller J. E. Gerber u. Cie, Zürich), wird der Rahm durch 3maliges Zentrifugieren — 1200 Umdrehg./min — in eine fettreiche und eine nahezu fettfreie Fraktion getrennt. Nach 14stündigem Stehen im Kühlschrank bei 3—4° C wird die fettreiche Fraktion fest, während die fettarme flüssig bleibt, so daß nach G. Ambühl und H. Weiss[2] das Mercurichloridserum hergestellt werden kann. Mittels eines Zeiss'schen Eintauchrefraktometers wird die Refraktionszahl gemessen, die normalerweise zwischen 42,5 und 43 liegt. Wasserhaltiger Rahm hat eine niedere Refraktionszahl. Aus einer angegebenen Tabelle kann aus den Refraktionszahlen 42,5—34,2 der zugehörige Wassergehalt des Rahms abgelesen werden.

Über den Nachweis von Annatto und Buttergelb in Speisefetten machen H. Thaler und R. Scheler[3] weitere Mitteilungen[4]. Man arbeitet wie folgt:

Eine 250 mm lange Glasröhre mit einer lichten Weite von 7 mm wird zur Hälfte mit Aluminiumoxyd nach Brockmann gefüllt, das gleichmäßig mit Petroläther durchtränkt ist. 5 g des zu untersuchenden Fettes werden in 15 ml Petroläther DAB VI gelöst und mit einer Geschwindigkeit von 30 Tropfen/min durch die Säule gesaugt. Bixin (der Hauptbestandteil von Annatto), Martiusgelb, Sudan G haften auf der Oberfläche des Adsorptionsmittels. Man wäscht 2mal mit Petroläther nach und bewahrt Filtrat und Waschflüssigkeit für den Nachweis von Buttergelb auf. Die Säule wird hierauf mit 96%igem Alkohol eluiert. Farbstoffe wie Martiusgelb oder Sudan G wandern aus der Säule, während Bixin haftet und durch eine orangerote Farbe zu erkennen ist. Nach dem Auswaschen des Rohres mit wasserfreiem Chloroform läßt sich mit wenig ml Carr-Price-Reagens die Bixin-Zone blaugrün färben.

Zum Färben von Butter oder Margarine werden je t Fett etwa 10 g Bixin angewendet. Nach der beschriebenen Methode lassen sich noch 5 μg Bixin nachweisen, eine Menge, die etwa 0,5 Fett entspricht.

---

[1] Mitt. Lebensmittelunters. **42**, 49 (1951). Laboratorium der cantonalen Molkereistation Grangeneuve-Fribourg.

[2] Mitt. Lebensmittelunters. **10**, 53 (1919); vgl. diese Z. **59**, 383 (1920).

[3] Z. Lebensmittelunters. **93**, 220, 286 (1951). Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München.

[4] Vgl. H. Thaler, Fette u. Seif. **53**, 132 (1951); vgl. diese Z. **134**, 277 (1951/52).

Zum Nachweis von Buttergelb destilliert man den Petroläther aus dem oben erhaltenen Filtrat und den Waschflüssigkeiten ab. Der Rückstand wird in 15 ml Benzol aufgenommen und auf eine Säule von Floridin XXF chromatographiert. Bei Anwesenheit von Buttergelb entsteht eine dunkelcarminrote gefärbte Zone, die nur langsam in der Säule abwärts wandert. Mittels dieser Methode lassen sich noch 5 μg Buttergelb nachweisen. J. Koch.

Zur Fettbestimmung in Stärke durch Säurehydrolyse kocht E. Lindemann[1] 5—10 g Stärke mit 100 ml 4 n Salzsäure 15 min am Rückflußkühler, spült den Kühler mit 100 ml heißem Wasser durch, filtriert den Kolbeninhalt durch ein feuchtes Filter, wäscht dieses mit heißem Wasser säurefrei, trocknet es 6 Std bei 95° und extrahiert daraus das Fett 3 Std im Soxhlet-Apparat mit Petroläther. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wird das Fett 3 Std bei 95° getrocknet.

Zur Schnellbestimmung von Kaliumbromat in Mehl übergießt man nach M. Howe[2] 10 g Mehl und 0,5 g Filtercellulose in einem 500 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 200 ml Wasser und rührt 2 min kräftig durch. Nach 10—15 min langem Stehen fügt man je 25 ml 0,18 n Zinksulfatlösung und 0,18 n Natronlauge (zur Abscheidung störender organischer Substanzen) hinzu, rührt wieder, läßt 5—10 min zum Absetzen des Niederschlages von Mehl und Zinkhydroxyd stehen und filtriert unter Verwerfung der ersten Tropfen. 50 ml des Filtrats versetzt man mit 10 ml 10%iger Schwefelsäure, 3 ml 30%iger Kaliumjodidlösung und 1 ml Stärkelösung und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,001 n Natriumthiosulfatlösung. Enthält das Mehl erheblich mehr oder weniger als 40 mg Kaliumbromat im kg, so titriert man entsprechend weniger Lösung bzw. wägt mehr Mehl ein. — Das Verfahren ist nicht ganz spezifisch; z. B. stören Jodate und Persulfate, während Benzoylperoxyd, Chlor und Chlordioxyd unschädlich sind. Die Genauigkeit wird mit 2 Teilen je Million angegeben. F. Neumann.

Für den Nachweis von DDT in Mehl und Getreidearten verwenden M. E. Alessandrini und V. Amormino[3] eine Modifikation der Arbeitsweise von M. S. Schechter, M. A. Pogorelskin und H. L. Haller[4]. Man kann auf diese Art minimal 20 Mikrogramm DDT in jeweils 20 g verschiedener Mehlsorten (Empfindlichkeit 1 : 1000000) oder leichter noch in den ungemahlenen Getreidearten, die mit DDT behandelt wurden, erkennen. 20 g Mehl werden dreimal mit je 40—50 ml Äther extrahiert, der nach Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wird in 2 × 20 ml Chloroform aufgenommen und zur weitestgehenden Entfernung von Fetten zweimal mit (jeweils 5 ml) einer Lösung von 10 g wasserfreiem Natriumsulfat in 100 ml konz. H_2SO_4, einmal mit rauchender Schwefelsäure (mit 5—10% SO_3), schließlich noch zweimal mit der Na_2SO_4-Lösung in konz. H_2SO_4 extrahiert. Es folgt eine weitere Extraktion der beiden vereinigten Chloroform-Auszüge mit 15 ml 5%iger Natronlauge, darauf mit Wasser und die Nitrierung des verbliebenen DDT mit rauchender Salpetersäure (D 1,52 oder höher) + konz. Schwefelsäure (3:2) im siedenden Wasserbade. Nach Eingießen in Wasser wird das Gemisch mit Benzol ausgeschüttelt und die trockne Bzl.-Lösung mit ca. 1 n alkoholischer Kalilauge unterschichtet. Die an sich blaue Färbung, die das Tetranitro-DDT so bildet, wird durch noch immer anwesende Spuren von Fetten und Lipoiden nach grün verschoben und wandert bei vorsichtigem Rühren langsam in die obere Schicht. Peukert.

[1] Stärke **3**, 141 (1951). Bundesanstalt für Getreideverarbeitung, Detmold.

[2] Cereal Chem. **28**, 132 (1951).

[3] Rc. Ist. super. Sanità **14**, 619 (1951). Istituto Superiore di Sanità, Laboratorio di Chimica, Roma.

[4] Analytic. Chemistry **19**, 51 (1947); vgl. diese Z. **129**, 306 (1949).

Ein Verfahren zur Bestimmung von α- und β-Lactose in Milchtrockenprodukten durch Kristallisation geben R. P. Choi, C. W. Tatter und C. M. O'Malley[1] an. Das Verfahren beruht auf der Feststellung von C. S. Hudson[2], daß die wasserlösliche β-Lactose in die α-Form umgewandelt wird und auskristallisiert, wenn eine Lösung von α- und β-Lactose bei Gegenwart von α-Lactosehydrat kräftig geschüttelt wird. Man findet den β-Lactosegehalt von Milchtrockenprodukten, indem man diese bei 25° C in kleinen Glasröhrchen mit kristallisiertem α-Lactosehydrat kräftig rührt. Der kristallisierende Teil der α-Form wird nach dem Auskristallisieren der zugefügten α-Lactose ausschließlich um die Menge α-Lactose vermehrt, die durch Umwandlung aus der β-Form entsteht.

Die höchstmögliche Kristallausbeute wird durch folgende Gleichung bestimmt:

$$kt = \log \frac{C_o - S\infty}{C_t - S\infty}$$

C_o = Anfangskonzentration der Lactose in der mit α-Lactosehydrat beimpften Lösung; $S\infty$ = Endlöslichkeit; C_t = Lactosekonzentration zur Zeit t.

In bestimmten Zeitabständen (5—10—15 . . . 30 min) werden Proben entnommen, um nach dem Zentrifugieren den Lactosegehalt in der Lösung nach C. L. Hinton und T. Macara[3] zu bestimmen. Der Logarithmus $(C_t - S\infty)$ wird in Abhängigkeit von der Zeit graphisch dargestellt. Man erhält eine Gerade, die auf die Zeit $t = 0$ extrapoliert den Anfangsgehalt an β-Lactose liefert. Der Gehalt an α-Lactose in dem Milchtrockenpräparat wird aus der Differenz zwischen der so bestimmten β-Lactose und der Gesamtlactose errechnet.

Die Untersuchungen zeigen, daß in fettfreiem Sprühmilchpulver und Walzenmilchpulver der Gehalt an β-Lactose etwa 60,4—63% und der an α-Lactose 39,6 bis 37% beträgt und mit dem Lactosegehalt der Frischmilch gut übereinstimmt.

Von 10 untersuchten Proben Trockenmolke hatten nur 3 die gleiche Zusammensetzung von α- und β-Lactose wie die Trockenmilch. In den anderen Fällen wurde der Gehalt an α-Lactose mit 71,5—90,9% bestimmt, was darauf zurückzuführen ist, daß während der Trocknung eine Kristallisation von β-Lactose begünstigt wird.

J. Koch.

Den Fettgehalt in Käse und Milchprodukten bestimmen S. Anselmi und Adriana Cesari[4] durch direkte Extraktion in Gegenwart von wasserfreien anorganischen Salzen. Die Ergebnisse der neuen Methode sind reproduzierbar und praktisch die gleichen, die nach dem Verfahren von Schmid-Bondzynski-Ratzlaff gewonnen werden, das von der *Internationalen Kommission für die Prüfung der Bestimmungsverfahren von Molkereiprodukten* offiziell 1934 in Rom anerkannt worden war. Besonders geeignet erwies sich wasserfreies Natriumsulfat. 5—10 g des zu untersuchenden Produkts werden innig im Mörser mit Pistill mit etwa 15 bis 30 g reinem wasserfreien Natriumsulfat vermischt. Nach 1 Std bringt man die Mischung in eine Extraktionshülse und extrahiert mit genügend Äther unter Beachtung der üblichen Vorsichtsmaßnahmen im Soxhlet etwa 4—5 Std. Den Äther destilliert man ab und trocknet den Rückstand bei 100—105° zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank. Auch in große Wassermengen aufweisenden Milchprodukten ist nach dieser Methode das Fett direkt zu ermitteln. Die Menge des zuzusetzenden Natriumsulfats beträgt in diesem Falle 50 g, die Kontaktzeit 24 Std. Das ausgewogene Fett kann zu anderen Ermittlungen verwendet werden. H. Freytag.

---

[1] Analytic. Chemistry **23**, 888 (1951). American Dry Milk Institute Inc. Chicago 1, Ill.

[2] J. Amer. Chem. Soc. **26**, 1065 (1904).

[3] Analyst **52**, 668 (1927); vgl. diese Z. **75**, 311 (1928).

[4] Rc. Ist. super. Sanità **13**, 689 (1951).

Die bekannten Methoden der Nitrit- und Nitratbestimmung prüft H. Hänni[1] auf ihre Brauchbarkeit für die *Untersuchung von Milch und Milcherzeugnissen.* Vf. empfiehlt die *Nitritbestimmung* nach L. Jendrassik und Falcsik-Szabó[2], die darauf beruht, daß das vorhandene Nitrit zur Diazotierung von Atoxycocain (p-Aminobenzol-diäthyl-amino-äthanol-hydrochlorid) benutzt wird. Das Reaktionsprodukt liefert mit α-Naphthylamin gekuppelt einen roten Farbstoff, der colorimetrisch ausgewertet werden kann.

Milch: 10 ml Milch werden im 50 ml-Meßkölbchen mit 3,5 ml 2 n Natronlauge versetzt, mit Wasser auf etwa 40 ml verdünnt und mit 5 ml 20%iger Aluminiumsulfatlösung kräftig geschüttelt. (Die angewendeten 3,5 ml Lauge müssen durch die 5 ml $Al_2(SO_4)_3$-Lösung unter Verwendung von Methylorange als Indicator genau neutralisiert werden.) Nach dem Auffüllen auf 50 ml wird filtriert. — *Milchprodukte* (z. B. Käse): 1—2 g Substanz werden im Erlenmeyer unter Zufügen von 3,5 ml 2 n Natronlauge und Erwärmen auf 40—50° C gelöst und quantitativ in ein 50 ml-Meßkölbchen gespült. Nach dem Erkalten wird mit 5 ml 20%iger Aluminiumsulfatlösung neutralisiert und auf die Marke aufgefüllt. — 5 ml Filtrat werden im Reagensglas mit je 5 ml Atoxycocain-Lösung und α-Naphthylamin-Lösung gut gemischt und nach 30—45 min im Pulfrich-Photometer mit Filter S 53 gemessen. Als Vergleichslösung dient eine Mischung aus 5 ml Filtrat, 5 ml Wasser und 5 ml α-Naphthylamin-Lösung. Der Nitritgehalt ist aus dem Extinktionskoeffizienten nach der Tabelle von Jendrassik und Falcsik-Szabó zu bestimmen bzw. einer selbst hergestellten Eichkurve zu entnehmen. Die Methode soll den Nachweis von 0,8 μg Nitrit in eiweißhaltigen Stoffen gestatten.

Reagenzien: *Atoxycocain-Lösung*: 3 g Atoxycocain werden unter Zusatz von 1,5 ml Eisessig mit Wasser zu 100 ml gelöst. — *α-Naphthylamin-Lösung*: 200 mg α-Naphthylamin werden mit 30 ml Wasser aufgekocht, heiß filtriert, das Filter wird 2 mal mit 30 ml Wasser heiß nachgewaschen. Nach Zusatz von 30 ml Eisessig wird auf 150 ml aufgefüllt.

Für die *Nitratbestimmung* wird die Methode von F. Werr[3] empfohlen, bei der mit 2,4-Xylenol in Gegenwart von Schwefelsäure und Silbersulfat nitriert wird. Das gebildete 6-Nitroxylenol trennt man durch Destillation ab und führt es in das gelbgefärbte Natriumsalz über.

Milch: 10 ml Milch werden in ein 50 ml-Meßkölbchen eingewogen, mit Wasser verdünnt. Bei Anwesenheit von Nitrit wird nach Zugabe von 2 Tropfen Bromkresolgrün mit 2 n Schwefelsäure bis zum Umschlag nach Gelb titriert und mit 1 ml 1%iger Natriumazid-Lösung geschüttelt. Nach 30 min wird mit 1,5 ml 2 n NaOH-Lösung versetzt. Bei Abwesenheit von Nitrit setzt man die Lauge sofort zu, ohne die Azidbehandlung. Die Flüssigkeit wird nun tropfenweise mit 20%iger Trichloressigsäure versetzt, bis die Eiweißstoffe feinflockig ausfallen, zur Marke aufgefüllt und filtriert. Ein aliquoter Teil des Filtrates wird in einen 100 ml-Weithals-Erlenmeyer pipettiert, mit konz. Ammoniak alkalisiert und im Trockenschrank zur Trockene gebracht. (Anfangstemperaturen 120—130° C, Endtemperatur nicht über 100° C.) — *Milchprodukte* (z. B. Käse): 1—2 g Substanz werden in einem 50 ml-Meßkölbchen mit 20 ml Wasser versetzt und bei Anwesenheit von Nitrit wie oben angegeben behandelt. Nach Zugabe von 3,5 ml 2 n Natronlauge fällt man die Eiweißstoffe mit etwa 10 ml 20%iger Trichloressigsäure und filtriert nach dem Auffüllen. Ein aliquoter Teil des Filtrates wird wie oben angegeben zur Trockene gebracht.

[1] Mitt. Lebensmittelunters. **42**, 114 (1951). Eidg. Milchwirtschaftl. u. Bakteriol. Anstalt, Liebefeld-Bern.

[2] Biochem. Z. **261**, 110 (1933).

[3] Diese Z. **109**, 81 (1937).

Den Trockenrückstand versetzt man nach dem Lösen in 1 ml Wasser mit 2 Tropfen Xylenol, dessen Herstellung aus technischem 2,4-Xylidin genau beschrieben wird, sowie mit 5 ml 75%iger H_2SO_4, die im Liter 54 g Silbersulfat enthält. Nach Zugabe von 2 Glaskügelchen wird der ERLENMEYER mit einem Gummistopfen verschlossen und die Nitrierungsreaktion nach 10 min durch Zufügen von 20 ml Wasser unterbrochen. Das gebildete 6-Nitroxylenol destilliert man ab. Als Vorlage dient ein mit 2 ml NaOH-Na_2SO_3-Lösung (1 n NaOH-Lösung enthaltend von 10% Natriumsulfit) beschicktes 15 ml-Meßkölbchen. Nachdem etwa 8 ml Destillat übergegangen sind, wird zur Marke aufgefüllt und die Lösung im PULFRICH-Photometer mit dem Filter S 47 gegen eine Vergleichslösung photometriert. Als Vergleichslösung wird 1 ml Wasser genommen, das nach den angegebenen Versuchsbedingungen behandelt wurde. Aus dem ermittelten Extinktionskoeffizienten läßt sich der NO_3-Gehalt an Hand einer Eichkurve ermitteln.

Die Brauchbarkeit der Methode wird durch Versuche belegt, bei denen der Milch Nitrat und Nitrit zugesetzt wurde.

Die Bestimmung kleiner Mengen 2,4-Dichlor-oxyphenylessigsäure in Milch erfolgt nach R. P. MARQUARDT und E. N. LUCE[1] mittels einer Farbreaktion mit Chromotropsäure colorimetrisch auf folgende Art: 1 pint Milch (473 ml) wird im 1 l-Scheidetrichter mit 200 ml Äthylenglykol und 2 ml 50%iger Natronlauge versetzt. Mit 2 mal 100 ml Äther extrahiert man das Fett und erhitzt die fettfreie Milch im Dampfbad auf 65° C. Nach Zusatz von 25 ml konz. Salzsäure wird kräftig gerührt, auf 30° C abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wird unter Rühren mit 25 ml 25%iger Phosphorwolframsäure ($P_2O_5 \cdot 24\ WO_3 \cdot 25\ H_2O$) versetzt. Die vom Niederschlag abfiltrierte Lösung schüttelt man mit 2 mal 100 ml Äther aus. Die ätherische Lösung von 2,4-Dichlor-oxyphenylessigsäure wird nun mit 2 mal 25 ml einer Pufferlösung (25 g $Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$ + 10 g $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ in 1 l Wasser gelöst) von p_H 6,7 ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge werden mit 1 ml konz. Salzsäure angesäuert und mit 2 mal 10 ml Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Nach Filtration verdampft man das Lösungsmittel bis auf 0,1 ml und versetzt den Rückstand mit 5 ml einer Chromotropsäurelösung (0,15 g Chromotropsäure werden in 100 ml Methanol gelöst. Diese Lösung ist stets frisch zu bereiten!)

Methanol und der restliche Tetrachlorkohlenstoff werden vorsichtig abgedampft. Den Rückstand versetzt man mit 5 ml konz. Schwefelsäure und erhitzt 20 min auf 130 bis 135°. Nach dem Abkühlen gibt man die weinrote Lösung tropfenweise in etwa 30 ml Wasser und füllt nach dem Abkühlen auf 50 ml auf. Die Farblösung wird filtriert und die Lichtdurchlässigkeit in einem Photometer bestimmt unter Benutzung eines Farbfilters, dessen Schwerpunkt bei 565 mμ liegt (Eichkurve). Nach der beschriebenen Methode lassen sich noch 0,2 Teile 2,4-Dichloroxyphenylessigsäure in 1 Million Teilen Milch bestimmen. Die Methode ist nicht ganz spezifisch. Oxyphenylessigsäure und verschiedene Halogenderivate ergeben mit Chromotropsäure ebenfalls eine Färbung. Phenylessigsäure und Benzoesäure stören die Reaktion nicht. J. KOCH.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Qualität von Eipulver wird von A. J. DAURAT[2] angegeben. Sie beruht auf den Unterschieden in der Löslichkeit von Eipulvern in einem bestimmten Lösungsmittel. Als Maß für die Löslichkeit wird die Filtrationsgeschwindigkeit einer Eipulveremulsion in 5%iger NaCl-Lösung angenommen. Die Emulsion eines Eipulvers guter Qualität filtriert langsamer als die eines schon zersetzten Eipulvers. Die Erklärung hierfür kann die bei der Zersetzung auftretende Aufspaltung großer Eiweißmoleküle in kleinere Bruchstücke

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1484 (1951). The Dow Chemical Co., Midland, Mich.
[2] Rev. Asoc. bioquim. argent. **17**, 120 (1950).

sein. Es genügt, die in den ersten 5 min filtrierte Flüssigkeitsmenge zu bestimmen, um über die Güte des Eipulvers zu entscheiden. Es dürfen bei einem Eipulver guter Qualität unter den angegebenen Bedingungen in 5 min höchstens 0,2 ml Flüssigkeit durch das Filter laufen. W. Bues.

Für die Beurteilung von Fleischextrakt wird die Durchführung folgender analytischer Bestimmungen empfohlen[1]: Wasser, Asche, Chloride, Gesamtstickstoff, Gesamtkreatin und Kreatinin.

Man wägt 10 g Fleischextrakt genau, löst in heißem Wasser und füllt nach dem Abkühlen in einem 100 ml-Meßkolben bis zur Marke auf (Stammlösung).

Wasser: 10 ml der Stammlösung werden in einer Nickelschale von etwa 7—8 cm Durchmesser auf dem Wasserbad vorsichtig zur Trockene gebracht, anschließend 8 Std bei 100° C getrocknet. Nach 30 min langem Abkühlen im Exsiccator wägt man. — *Asche*: 10 ml der Stammlösung werden in einer Platinschale zur Trockene verdampft, anschließend bei kleiner Flamme durchgeglüht und im Muffelofen bei 550° verascht. — *Chloride*: 20 ml der Stammlösung werden in einer Platinschale auf dem Wasserbad mit 10 ml 5%iger Natriumcarbonat-Lösung zur Trockene verdampft und bis zur schwachen Rotglut erhitzt. Die Asche wird mit heißem Wasser ausgezogen, der Auszug zur Trockene verdampft, das Filterpapier mit der Natriumcarbonat-Lösung befeuchtet und nach dem Trocknen erneut verascht. Die weiße Asche wird in wenig verdünnter Salpetersäure gelöst, vom Unlöslichen abfiltriert und mit Wasser gut nachgewaschen. Die Chloride werden in der Lösung nach Volhard titriert. — *Gesamt-N*: 5 ml Stammlösung werden mit 25 ml Schwefelsäure, 10 g wasserfreiem Natrium- oder Kaliumsulfat und einem Katalysator (0,2 g Kupfersulfat, 0,7 g Quecksilberoxyd oder 50 mg Selen) verascht. Der Stickstoff wird in bekannter Weise nach dem Verdünnen mit Wasser und Alkalisieren nach Kjeldahl bestimmt.

Gesamtkreatin und Kreatinin: 10 ml der Stammlösung werden mit 10 ml 2 n Salzsäure im kochenden Wasserbad 2 Std unter Rückflußkühlung erhitzt. Die hydrolysierte Lösung wird gekühlt, mit 10 ml 2 n Natronlauge versetzt und mit Wasser auf 250 ml oder 500 ml aufgefüllt. Die Kreatinin-Bestimmung kann colorimetrisch mit dem Duboscq-Colorimeter oder einem Absorptiometer (Stufenphotometer) durchgeführt werden.

a) Duboscq-*Colorimeter*: Von der auf 250 ml aufgefüllten Lösung werden in 2 graduierten 100 ml-Röhrchen 7 und 10 ml mit destilliertem Wasser auf 20 ml aufgefüllt und nach Zugabe von 20 ml 1%iger Pikrinsäurelösung und 2,5 ml 2 n Natronlauge 15 min bei 20° C gehalten. Nach dem Auffüllen auf 100 ml wird filtriert und mit einem „Standard" verglichen, der unter den gleichen Bedingungen aus 20 ml einer Kreatinin-Zinkchlorid-Lösung (2 mg Kreatinin) hergestellt wurde. Die Färbung kann sofort gemessen werden und ist etwa 30 min beständig.

b) *Photometermethode*: Von der auf 500 ml aufgefüllten Lösung werden 5 ml im 100 ml-Röhrchen mit Wasser auf 20 ml ergänzt und wie unter a) angegeben behandelt. Die Färbung wird im Photometer in der 1 cm-Küvette mit dem Ilford-Filter Nr. 604 gemessen. Der Kreatiningehalt wird einer Eichkurve entnommen, die mittels einer Kreatin-Zinkchlorid-Lösung (1,603 g gelöst in 1000 ml 0,1 n HCl) aufgestellt wurde. J. Koch.

Die Bestimmung von Resten von Glyoxalidinfungiciden auf Äpfeln und Kirschen nach E. F. Hillenbrand, W. W. Sutherland und J. N. Hogsett[2] erfaßt

[1] *Analytical Methods Committee, Meat Extract Sub-Committee*, Analyst (Lond.) **76**, 329 (1951).

[2] Analytic. Chemistry **23**, 626 (1951). Carbide and Carbon Chemicals Division, Union Carbide and Carbon Corp., South Charleston, W. Va.

die kationisch oberflächenaktiven Substanzen von der Art des 2-Heptadecylglyoxalidins. Das Verfahren beruht auf folgendem Prinzip: Eine kationisch oberflächenaktive Substanz wird in Chloroform-Wasser mit einer Standardlösung eines anionaktiven Stoffes mit Methylenblau als Indicator titriert. Nach Verbrauch des kationaktiven Mittels bildet das anionaktive einen Symplex mit Methylenblau, der in Chloroform löslich ist. Das Verfahren ist mindestens auf ± 2 Teile je Million reproduzierbar.

Als anionaktive Lösung dient eine 0,005 n Lösung von Dioctylnatriumsulfosuccinat, die folgendermaßen standardisiert wird. Von einer 0,60%igen Lösung von 2-Heptadecylglyoxalidin in Tetrahydrofuran werden 5 ml in einen verschließbaren 100 ml-Meßkolben übergeführt und mit 20 ml einer Methylenblaulösung (0,025 bis 0,050 g Methylenblau in 1 Liter Wasser werden mit 10 ml konz. Schwefelsäure und 50 g wasserfreiem Natriumsulfat versetzt) und mit 20 ml Chloroform geschüttelt. Genau so verfährt man mit einer Blindprobe von 5 ml Tetrahydrofuran. Man titriert nun, indem man jeweils 1 ml der anionaktiven Lösung zusetzt und anschließend heftig schüttelt. Die Titration wird so lange fortgesetzt, bis beide Phasen farbgleich sind. Die Normalität der anionaktiven Lösung ergibt sich dabei zu

$$N_a = \frac{W \cdot 0{,}05}{(A-B) \cdot 0{,}3085}, \text{ wo}$$

A = Verbrauch an Milliliter anionaktiver Lösung für W g Heptadecylglyoxalidin,
B = Verbrauch an Milliliter anionaktiver Lösung für Blindversuch ist.

Die zu untersuchenden Äpfel werden genau gewogen (zugleich werden in einem Blindversuch Äpfel untersucht, die nicht behandelt sind). Die Äpfel werden geschält und die Schalen in einem verschließbaren 250 ml-Meßcylinder mit 25 ml Tetrahydrofuran, 75 ml Methylenblaulösung und 50 ml Chloroform mehrere Sekunden geschüttelt. Man titriert mit der anionaktiven Lösung, indem man jeweils 0,025 ml zufügt und anschließend schüttelt. Man setzt dies so lange fort, bis der Endpunkt erreicht ist. In der Nähe des Endpunktes ist es empfehlenswert, von den Schalen abzugießen und die Titration in einem anderen Meßcylinder fortzusetzen. Der Anteil an Glyoxalidin — berechnet als μg in 100 g Äpfel — beträgt dann

$$\frac{(A-B) \cdot N_a \cdot 30{,}85}{\text{Probemenge in Gramm}}$$

wobei A = Verbrauch an Milliliter anionaktiver Lösung,
B = Verbrauch an Milliliter anionaktiver Lösung für die Blindprobe ist.

L. Acker.

Für die Bestimmung von Trigonellin in Kaffee schlagen R. G. Moores und Dorothy M. Greninger[1] ein spektrophotometrisches Verfahren vor. Das sowohl in grünen als auch in gerösteten Kaffeebohnen vorkommende Trigonellin ist ein wesentlicher Bestandteil des „Kaffee-Aromas" und besitzt als Methylbetain der Nicotinsäure physiologische Bedeutung.

Die Autoren extrahieren das Trigonellin aus den gemahlenen Kaffeebohnen zunächst mit 50 Vol%igem Äthylalkohol (2 g Substanz werden mit 4 g „Celite 545" gemischt + 200 ml Äthanol) durch Perkolation. Die Fließgeschwindigkeit des Perkolators beträgt 7 ml/min. 100 ml des Perkolates werden in einer Säule auf einer Mischung von Celite 545 + Filtrol (2 : 1), durch die in 10 min 75 ml 2 n Schwefelsäure gelaufen sind, chromatographiert. Die Fließgeschwindigkeit soll 5 ml/min betragen. Die Adsorptionssäule wird dann nacheinander ausgewaschen mit 50 ml 50 Vol%igem Äthylalkohol, 50 ml 2%iger Schwefelsäure in 95 Vol%igem

[1] Analytic. Chemistry **23**, 327 (1951). General Foods Corp., Hoboken, N. J.

Alkohol und 50 ml 95 Vol%igem Äthylalkohol. Das Trigonellin wird mit 150 ml 3 Vol%igem Ammoniumhydroxyd eluiert und im Meßkolben auf 200 ml aufgefüllt.

Trigonellin-Bestimmung in grünen Kaffeebohnen. In 100 ml des 1 + 1 verdünnten Eluates wird die Ultraviolett-Absorption bei 264,5 mμ (Maximum der Absorption) und 325 mμ gemessen und aus der Differenz beider Meßwerte der Trigonellingehalt errechnet.

Trigonellin-Bestimmung in gerösteten Kaffeebohnen. 50 ml des Eluates werden in einem 100 ml-Meßkolben mit 10 ml 1%iger Kaliumpermanganat-Lösung versetzt. Nach 3 min fügt man 3 ml 5%ige Natriumsulfit-Lösung unter Umrühren zu sowie 1,5 ml Eisessig. Die entstandene Mangandioxyd-Fällung wird mit Natriumsulfit-Lösung entfernt und auf 100 ml mit Wasser aufgefüllt. In der filtrierten Lösung wird die UV-Absorption bei 264,5 mμ gemessen.

In einem zweiten 100 ml-Meßkolben werden 50 ml Eluat mit 25 ml Wasser, 1 ml Eisessig, 5 ml Zinkacetatlösung [219 g $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2\ H_2O$ + 30 ml Eisessig gelöst in 1 Liter] und 5 ml Kaliumferrocyanid-Lösung [106 g $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3\ H_2O$ gelöst in 1 Liter] unter Bewegen versetzt und nach dem Auffüllen auf 100 ml gut geschüttelt. Nach 3—5 min wird filtriert, bei 264,5 mμ die UV-Absorption gemessen und auf Trigonellin umgerechnet. Die Autoren belegen ihre Meßmethode an Hand von Absorptionskurven des Trigonellins, das sie aus Kaffee-Extrakten gewonnen haben. Der Trigonellingehalt von gerösteten Kaffee wird für Santos mit 1,16% i. TS, für Guatemala mit 0,95% i. TS und für Columbia mit 0,92% i. TS angegeben. Die Werte liegen um etwa 22% höher als diejenigen, die nach der Methode von K. H. Slotta und K. Neisser[1] erhalten werden. J. Koch.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Zur Adsorptionsanalyse von Schieferöldestillaten verwenden G. U. Dinneen C. J. Thompson, J. R. Smith und J. S. Ball[2] ein Verdrängungsverfahren, das eine Weiterentwicklung des von G. U. Dinneen, C. W. Bailey, J. R. Smith und J. S. Ball[3] beschriebenen Verfahrens ist. Die zu untersuchende Probe (10 ml sind ausreichend) wird auf eine mit Wassermantel versehene, im unteren Teil englumige (6 mm Durchmesser), nach oben sich in 2 Stufen erweiternde Silicagelsäule aufgegeben, in welcher sich die verschiedenen Gruppen von Verbindungen nach ihrer abnehmenden Adsorbierbarkeit anordnen. Man drückt dann ein geeignetes Desorptionsmittel durch die Säule und fängt den Durchlauf in kleinen Fraktionen auf. Von den einzelnen Fraktionen werden die Refraktionsindices bestimmt und gegen die Volumina in ein Koordinatensystem aufgetragen. Man erhält auf diese Art ein Absorptiogramm mit 3 Hauptniveaus, welche folgenden Gruppen von Verbindungen entsprechen: 1. Paraffine und Naphthene, 2. Olefine, 3. Aromaten, Schwefelverbindungen und desorbierte Stickstoffverbindungen. Trennungen innerhalb dieser Gruppen sind auch möglich und werden eingehend beschrieben. Das Verfahren wird auf Destillate vom Siedebereich 200—325° C angewendet. Als Desorbens dienen 1-Octanol oder Cyclohexanol. Durch den Wassermantel der Adsorptionssäule strömt Wasser von 70 $\pm$ 2° C. Die abfließende Lösung wird in einem kleinen Sammeltrichter gesammelt, aus dem die Flüssigkeit in gleichbleibenden Volumanteilen ausfließt. Das günstigste Verhältnis Adsorbens (Silicagel) : Substanz ist 50 g : 10 ml. Eine getrennte Bestimmung von Paraffinen und Cycloparaffinen in

[1] Ber. **71**, 1987 (1938).

[2] Analytic. Chemistry **22**, 871 (1950).

[3] Analytic. Chemistry **19**, 992 (1947).

Kohlenwasserstoffmischungen im oben angegebenen Siedebereich wird ermöglicht durch Verdünnung von 10 ml Probe mit 2 ml eines geeigneten Paraffins (Heptan für Naphthas und Dekan für höher siedende Fraktionen). Auch zur Trennung von gesättigen Kohlenwasserstoffen und Olefinen ist das Verfahren anwendbar. Es kann auch vorteilhaft sein, ein Olefin oder ein aromatisches Verdünnungsmittel anzuwenden. — Für die Bestimmung von Paraffinen und Cycloparaffinen wurde ein weiteres Verfahren entwickelt, bei welchem aus dem mittleren Brechungsindex und dem mittleren Siedepunkt der Fraktion der Prozentgehalt an Paraffinen und Cycloparaffinen mit einer Reproduzierbarkeit von etwa $\pm$ 3% berechnet werden kann. Die Genauigkeit entspricht der anderer vergleichbarer Methoden.

W. Schmieden.

Zur Bestimmung des Erschöpfungsgrades eines Ferricyanid-Bleichbades ermittelt E. J. Birr[1] den Molgehalt des Bades an Ferricyanid (x), Ferrocyanid (y) und Bromid (z) durch potentiometrische Titration mit Silbernitratlösung. Das zu untersuchende Bleichbad mit einem Gehalt von 50—100 g $K_3Fe(CN)_6$ im Liter wird auf den 10. Teil der ursprünglichen Konzentration verdünnt. Man führt drei Titrationen aus:

1. 20 ml der Lösung werden nach Versetzen mit 30 ml Wasser und 2,5 ml 2 n Salpetersäure mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung titriert (Verbrauch a ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung).

2. Weitere 20 ml Lösung versetzt man nach Zugabe von 30 ml Wasser und 2,5 ml 2 n HNO_3 mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung bis zur bleibenden Rotfärbung (Oxydation von $[Fe(CN)_6]^{4-}$ zu $[Fe(CN)_6]^{3-}$), beseitigt freigewordenes Brom samt dem $KMnO_4$-Überschuß mit 1 ml 0,5%iger Hydrazinhydrat-Lösung und titriert anschließend mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung (Verbrauch b ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung).

3. Neue 20 ml Lösung versetzt man mit 1 ml 0,5%iger Hydrazinhydratlösung und 5 ml 0,1 n Natronlauge (Reduktion von $[Fe(CN)_6]^{3-}$ zu $[Fe(CN)_6]^{4-}$), verdünnt nach einigen Minuten mit 30 ml Wasser, gibt 2 ml überschüssige 2 n Salpetersäure zu und titriert (Verbrauch c ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung).

Es gelten die Beziehungen: $3x + 4y + z = a/10000$; $3(x + y) + z = b/10000$; $4(x + y) + z = c/10000$.

Daraus berechnet man je Liter unverdünnter Lösung:

$16{,}46(c-a)$ g $K_3Fe(CN)_6$; $18{,}42(a-b)$ g $K_4Fe(CN)_6$ und $5{,}95(4b-3c)$ g KBr.

Ist die zu untersuchende Lösung verdünnter als oben angenommen, so verdünnt man nur so weit, daß 20 ml bei jeder Titration 10—20 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung verbrauchen. Bei sorgfältiger Ausführung der Analyse sollen die Fehler nur etwa $\pm$ 0,4 g der einzelnen Salze je Liter betragen. A. Herrmann.

Insekticide. *Für die Bestimmung von Rotenon* in Derriswurzel, Derrisharz oder Stäubemitteln auf dieser Grundlage hat sich die Wägung als Rotenon-Tetrachlorkohlenstoff-Solvat bewährt. Mit gleicher Genauigkeit wie durch Wägung des Solvates läßt sich nach I. Hornstein[2] das Rotenon titrimetrisch bestimmen, wenn man das Solvat mit Quecksilberacetat in Methanol reagieren läßt, wobei sich HgX und OCH_3 an die Doppelbindung des Rotenons addieren und 1 Äquivalent Essigsäure frei wird. Diese läßt sich mit Alkali direkt titrieren, nachdem der Überschuß an Quecksilberacetat mit Natriumchlorid in Quecksilberchlorid umgesetzt worden ist[3].

---

[1] Z. wiss. Photogr. **45**, 163 (1950). Wissenschaftl. Labor der Agfa-Filmfabrik Wolfen.

[2] Analytic. Chemistry **23**, 1329 (1951). U. S. Departm. of Agric., Beltsville, Md.

[3] Vgl. R. W. Martin, Analytic. Chemistry **21**, 921 (1949); vgl. diese Z. **131**, 61 (1950); R. P. Marquard und E. N. Luce, Analytic. Chemistry **20**, 751 (1948); **21**, 1194 (1949); vgl. diese Z. **132**, 308 (1951).

Die Extraktion des Analysengutes und die Herstellung des CCl_4-Solvates werden nach den amtlichen amerikanischen Vorschriften[1] durchgeführt. Man bringt den Niederschlag, ohne ihn zu trocknen, mit etwa 50 ml Äthylendichlorid (neutral gegen Phenolphthalein) in einen 500 ml-Erlenmeyer, pipettiert 50 ml Quecksilber-Reagens (siehe unten) dazu und läßt 25 min stehen. Dann werden 100 ml einer Natriumchlorid-Lösung zugefügt, die 35 g in 100 ml Wasser enthält, und schließlich etwa 1 ml 1%ige alkoholische Phenolphthalein-Lösung. Man titriert unter kräftigem Schütteln mit 0,1 n Natronlauge (carbonatfrei) auf schwach Rosa. Der Laugeverbrauch eines parallel laufenden Blindversuches ist abzuziehen. 1 ml 0,1 n Lauge (nach Abzug des Blindwertes) entspricht 39,4 mg Rotenon. Das Quecksilber-Reagens wird durch Auflösen von 50 g Quecksilberacetat in 500 ml Methanol, Zufügen von 0,20 ml Eisessig und Verdünnen auf 750 ml mit Methanol bereitet. Die Lösung soll gegen Phenolphthalein sauer reagieren; sie ist nötigenfalls zu filtrieren.

Die katalytische Hydrierung von Rotenon mit Raney-Nickel führt in guter Ausbeute zu Dihydrorotenon, das ebenfalls technisch verwendet wird. Zu einer Bestimmung eventuell darin noch enthaltenen Rotenons kann mit Vorteil die beschriebene Quecksilberacetat-Methode benutzt werden. Die Summe von Rotenon und Dihydrorotenon empfiehlt I. Hornstein[2] nach dem colorimetrischen Gross-Smith-Verfahren[3] in der Modifikation von Goodhue[4] zu bestimmen. Zieht man von der Gesamtextinktion diejenige ab, die dem titrimetrisch ermittelten Rotenonanteil zukommt, so bleibt die Extinktion übrig, die der Anteil an Dihydrorotenon liefert. Aus der entsprechenden Eichkurve ergibt sich hieraus der Gehalt an Dihydroprodukt. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 0,5% für Dihydrorotenon; für Rotenon ist sie noch größer. Das zur Eichung benutzte sehr reine Dihydroderivat hatte den Smp. 216° und $[\alpha]_D^{20} = 225°$ in Benzol.

Als *Lindane* bezeichnet man neuerdings solche Präparate von *Gamma-Hexachlorcyclohexan*, die einen Reinheitsgrad von mindestens 99% besitzen. Daraus hergestellte Pflanzenschutzmittel gewinnen wegen der in diesem Fall verminderten Gefahr einer Geschmacksbeeinträchtigung des Erntegutes zunehmende Bedeutung. Für die Bestimmung des γ-Isomeren im technischen Hexachlorcyclohexan ist eine Reihe von Verfahren bekannt; sie sind jedoch für genaue Analysen von Lindane nicht ausreichend. E. E. Toops und J. A. Riddick[5] benutzen hierfür eine kryoskopische Methode, die ihnen die Analyse von Lindanepräparaten vor allem für Zwecke der Betriebskontrolle in rascher Arbeitsweise mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,05 mol% ermöglicht. Gefrierpunkt und kryoskopische Konstante der gereinigten Gamma-Verbindung wurden mit einem Platin-Widerstandsthermometer bestimmt; für einen Gehalt von 100,00 mol% Gamma-Isomer wurden 112,86° C als Erstarrungspunkt errechnet. Bei so genauen Messungen muß sogar die den Präparaten anhaftende Feuchtigkeit berücksichtigt werden; sie läßt sich aus der Schmelze durch 2stündiges Durchleiten trockenen Stickstoffs bei 115° entfernen.

---

[1] Assoc. Offic. Agr. Chemists: Official and Tentative Methods of Analysis, 6. Aufl., S. 74 (1945).

[2] Analytic. Chemistry **23**, 1330 (1951). U. S. Departm. of. Agric., Beltsville, Md.

[3] C. R. Gross und C. M. Smith, J. Assoc. Offic. Agr. Chemists **17**, 336 (1934).

[4] L. D. Goodhue, J. Assoc. Offic. Agr. Chemists **19**, 118 (1936); vgl. diese Z. **112**, 234 (1938); L. D. Goodhue und H. L. Haller, Ind. Engng. Chem., Anal. Edit. **12**, 652 (1940).

[5] Analyt. Chemistry **23**, 1106 (1951). Commercial Solvents Corp., Terre Haute, Ind.

Die für die Betriebskontrolle gedachte Apparatur ist in der Originalarbeit abgebildet und beschrieben. Sie arbeitet mit einem nach den Angaben der Verfasser konstruierten Spezial-Quecksilberthermometer (Palmer Thermometers Inc., Cincinnati 12, Ohio), das auf $\pm$ 0,01° C genau abgelesen wird. Der Gehalt an Gamma-Isomer errechnet sich nach der Gleichung:

$$\log \text{mol\% Gamma} = 2 - \frac{0{,}0148 \cdot \Delta t}{2{,}30259}$$

worin $\Delta t = 112{,}86$ minus Erstarrungspunkt der Probe ist.

Der Umstand, daß schon kleine Mengen Feuchtigkeit oder Lösungsmittelreste die kryoskopische Analyse stark beeinträchtigen können, darf nicht aus dem Auge gelassen werden.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Parathion eignet sich gut das colorimetrische Verfahren von P. R. Averell und M. V. Norris[1]. Die Analyse des konzentrierten technischen Produktes ist nach C. V. Bowen und F. J. Edwards[2] auf polarographischem Wege möglich. Ein weiteres Verfahren, das *Parathion neben p-Nitrophenol*, seiner wichtigsten und unerwünschten Verunreinigung zu bestimmen gestattet, beschreiben K. O'Keeffe und P. R. Averell[3]. Hierbei werden beide Stoffe durch milde alkalische Extraktion einer ätherischen Lösung getrennt; das freie p-Nitrophenol wird sodann colorimetrisch als Natriumsalz bestimmt, das Parathion nach Reduktion zum Amin durch Titration der Aminogruppe mit gestellter Nitritlösung. — 0,6—0,9 g technisches Parathion werden aus einer gewogenen Pipette in einen 250 ml-Scheidetrichter eingewogen, der 100 ml Äther enthält. Pulverförmige Zubereitungen werden in einer Menge, die sich nach ihrem Wirkstoffgehalt richtet, 1 Std im Soxhlet mit 150 ml Äther extrahiert. Die Ätherlösung schüttelt man 4mal, jedenfalls bis zur Farblosigkeit, mit je 20 ml gekühlter 1%iger Sodalösung aus, vereinigt die wäßrigen Schichten in einem 200 ml-Meßkolben, während die ätherische Lösung quantitativ in einen 400 ml-Becher gebracht wird. Zur Bestimmung des p-Nitrophenols gibt man 20 ml n Natronlauge in den Meßkolben, füllt mit Wasser auf und mißt die Extinktion bei 400 mμ im Spektrophotometer oder auch mit einem Filter-Photometer hinter einem Filter mit Durchlässigkeitsmaximum bei 400—450 mμ. Für die Auswertung wird eine Eichkurve benutzt.

Zur Bestimmung des Parathions gibt man 35 ml einer Mischung aus 9 Raumteilen Eisessig und 1 Raumteil konz. Salzsäure, sodann 1 g Fe-freien Zinkstaub zu der oben erhaltenen, mit Sodalösung ausgeschüttelten Ätherlösung in das Becherglas, bedeckt dieses mit einem Uhrglas und erhitzt gelinde auf dem Wasserbad, bis der meiste Äther verdampft und die Lösung farblos ist. 10 ml konz. Salzsäure werden dann zur völligen Lösung des Zinks zugefügt. Nach dem Abkühlen spült man Uhrglas und Wände mit 100 ml Wasser ab, gibt 5 g NaBr oder KBr zu und kühlt durch Zusatz von etwa 100 g reinem Eis auf 0—10° C ab. Unter mechanischem Rühren wird bei dieser Temperatur mit einer 0,1 n Natriumnitritlösung so schnell titriert, wie es die Tüpfelprobe gestattet, zuletzt unter Zusatz von jeweils 4 Tropfen der Nitritlösung. Diese wird mit reinster Sulfanilsäure eingestellt; getüpfelt wird auf Jodkalistärkepapier.

$$\% \text{ Parathion} = \frac{\text{ml } NaNO_2\text{-Lösung} \cdot \text{Normalität} \cdot 29{,}13}{\text{Einwaage}}$$

---

[1] Analytic. Chemistry **20**, 753 (1948); vgl. diese Z. **133**, 237/238 (1951).

[2] Analytic. Chemistry **22**, 706 (1950); vgl. diese Z. **133**, 237 (1951).

[3] Analytic. Chemistry **23**, 1167 (1951). Stamford Research Laboratories, American Cyanamid Co., Stamford, Conn.

Die Parathionbestimmung nach P. R. Averell u. M. V. Norris[1] haben C. W. Wilson, R. Baier, D. Genung und J. Mullowney[2] für die Analyse von Citrusölen und Benzolextrakten von pflanzlichem Material zur Halbmikromethode ausgestaltet. Die Autoren folgen dabei weitgehend den Vorschriften von Averell u. Norris, ersetzen jedoch den Äthylalkohol durch den billigeren Isopropylalkohol und fügen bei der Reduktion mit Zink Paraffin zu, wodurch vor allem die öligen und wachsigen Bestandteile des Analysenmaterials abgebunden werden. Die Filtration wird dadurch sehr erleichtert.

Flüssige Proben werden ohne Vorbehandlung verwendet, trockenes Material wird gemahlen, bis es ein 20-Maschensieb passiert, dann in Mengen von 5,00 g in einer Babcock-Flasche mit 5—6 ml reinstem Benzol bei Raumtemperatur über Nacht extrahiert.Man füllt die Flasche ¾ mit Wasser, schwenkt einige Minuten um, damit das Benzol aus der organischen Substanz durch Quellung verdrängt wird, füllt auf und zentrifugiert. Durch nochmaliges Zentrifugieren der in ein kleines Röhrchen abgegossenen Benzolschicht wird sie völlig klar. Nun bringt man in einen 10 ml-Meßkolben etwa 0,4 g Zinkstaub, etwa 0,6 g weißes Paraffin von mittlerem Schmelzpunkt, 0,2 ml Citrusöl oder 1,0 ml des Benzolextrakts und hält genau 10 min in gelindem Sieden. Nach dem Abkühlen wird durch einen mit Säure-Alkohol benetzten Wattepfropf in einen anderen 10 ml-Meßkolben filtriert und mit Säure-Alkohol [600 ml reinster Isopropylalkohol und 50 ml konz. Salzsäure mit Wasser auf 1000 ml] nachgewaschen. Das Paraffin schmelzt man sicherheitshalber noch einmal vor dem Nachwaschen. Nach Zugabe von 4 Tropfen 0,25%iger Natriumnitritlösung läßt man verschlossen genau 10 min stehen, fügt 4 Tropfen 2,5%ige Ammonsulfamatlösung zu und läßt mindestens 3 min stehen. Man füllt mit Säure-Alkohol auf, halbiert den ganzen Ansatz genau und füllt die eine Hälfte wiederum mit Säure-Alkohol auf 10 ml auf, die andere jedoch erst nach Zusatz von 4 Tropfen Farbkupplerlösung [1%ige wäßrige Lösung von N-(1-naphthyl)-äthylendiamindihydrochlorid]. Die durch eventuelles Filtrieren völlig klaren Lösungen werden im Beckman-Spektrophotometer bei 555 mμ oder in einem photoelektrischen Colorimeter hinter einem Grünfilter (54) gegeneinander gemessen.

2-Thenyl-salicylat, ein neues sehr wirksames Milbengift, das sich zur Imprägnierung von Kleiderstoff eignet, analysieren J. Goldenson und S. Sass[3] durch Verseifung des Esters und titrimetrische oder colorimetrische Bestimmung der Salicylsäure. Man extrahiert Proben von 3,000 bis 5,000 g der in 1 cm² große Stücke zerschnittenen Textilien, jedenfalls soviel, daß wenigstens 30 mg des Wirkstoffes vorliegen, 2 Std im Soxhlet mit Alkohol, wobei im Kolben bereits 50,00 ml 0,1 n alkoholische Kalilauge vorgelegt werden, so daß der Ester schon während der Extraktion verseift wird. Der Kolbeninhalt kann nach dem Abkühlen und Zufügen von 50 ml Wasser sowie einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung direkt mit 0,1 n Salzsäure titriert werden. Bei stark gefärbten Lösungen gibt ein Mischindicator aus 0,05% Thymolblau und 0,15% Phenolphthalein in 50%igem Alkohol einen besseren Endpunkt; sehr stark gefärbte Lösungen müssen elektrometrisch bis p_H 8,5 titriert werden. Wenn chlorierte Paraffine zugegen sind, entstehen bei dem Verfahren Chlorionen, die nach Volhard gesondert zu bestimmen und bei dem Ergebnis der acidimetrischen Analyse in Rechnung zu setzen sind. 1 ml 0,1 n Lauge entspricht 23,527 mg Thenylsalicylat.

---

[1] Analytic. Chemistry **20**, 753 (1948); vgl. diese Z. **133**, 237, 238 (1951).

[2] Analytic. Chemistry **23**, 1487 (1951). California Fruit Growers Exchange, Ontario, Calif.

[3] Analytic. Chemistry **23**, 1170 (1951). Chemical Corps, Technical Command, Army Chemical Center, Md.

Die durch die Verseifung erhaltene Salicylsäure kann auch rasch und genau nach Zusatz von 0,2 ml einer 4,8%igen, auf p_H 1,4 gebrachten Eisenalaunlösung colorimetrisch bestimmt werden. Außer dem BECKMAN-Spektrophotometer eignet sich hierzu auch ein photoelektrisches Colorimeter mit Grünfilter 54 (Durchlässigkeit zwischen 520 und 580 mμ). Dieses colorimetrische Verfahren kommt besonders für kleinste Mengen Wirkstoff in Betracht. Die für die Analyse benutzte Lösung soll nur 0,004 bis 0,08 mg Wirkstoff je ml enthalten. Im Gegensatz zur einfachen acidimetrischen Titration sind Störungen durch Beistoffe, die hier in Betracht kommen (einschließlich Chlorparaffin und Dioctyl-phthalat), nicht zu erwarten.

Endlich kann Thenyl-salicylat auch bromometrisch in bekannter Weise mit Bromid-Bromat-Lösung titriert werden, wenn der Ester zuvor verseift worden ist. 1 Mol des Esters verbraucht dann 7 Mole Brom (14 Atome, 6 für die Salicylsäure, 8 für den Thenylalkohol). Man extrahiert die Probe (mit mindestens 5 mg Wirkstoff) für diese Bestimmungsart mit Äther, verjagt diesen vollständig und verseift den Rückstand mit 25 ml wäßriger 0,2 n Kalilauge. Zur Bromierung wird im 500 ml Jodkolben 20 min mit 25—35 ml Bromid-Bromat-Lösung (jedenfalls 2—5 ml im Überschuß) und 1 ml conc. Salzsäure je 25 ml Lösung geschüttelt. Nach Zusatz von 10 ml 10%iger Kaliumjodidlösung titriert man mit 0,1 n Thiosulfat-Lösung (Indicator: Stärke). W. FISCHER.

Zur Analyse von Aminosäuren (A.S.) entwickelten M. S. DUNN und WILLIAM DRELL[1] ein in vielen Reihenuntersuchungen geprüftes Schema zur Analyse von Aminosäuren (A.S.). Es werden zunächst einige Gruppenreaktionen mitgeteilt: I. Zur Bestimmung der Aminosäuren mit Ninhydrin löst man 5 mg der A.S.-Mischung in 3 ml Wasser, fügt 1 ml 0,1% Ninhydrinlösung hinzu und erhitzt 3 min. Die auftretende bekannte Blaufärbung kann nach Zugabe von Eisessig in 4 ml Chloroform aufgenommen werden[2]. II. Zum Nachweis der schwefelhaltigen Aminosäuren *Cystin* und *Methionin* erwärmt man eine kleine Menge metallisches Natrium bis über den Schmelzpunkt, fügt 25 mg A.S.-Gemisch in zwei Portionen hinzu, erhitzt 1 min in der Flamme zur Rotglut, gibt nach Abkühlen 1 ml 50%igen Alkohol hinzu, um den Überschuß an Natrium zu zerstören. Dann wird in die warme Mischung 10 ml Wasser gegeben, filtriert, mit Essigsäure angesäuert und 1 Tropfen einer 2 n Bleiacetatlösung hinzugefügt. Die Bildung von PbS weist auf das Vorhandensein von Cystin bzw. Methionin hin. III. Zur Bestimmung der Iminosäuren *Prolin* und *Oxyprolin* löst man 20 mg A.S.-Gemisch in 15 ml einer 0,3 m $Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$-Pufferlösung ($p_H = 8{,}7$), fügt 0,2 g PbO_2 hinzu und erhitzt unter Rückfluß für 20 min. Nach Filtration gibt man zu 5 ml des Filtrates 5 ml einer n Salzsäure und 1 ml einer 4%igen Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in 95%igem Alkohol. Nach Erwärmen der Mischung bildet sich bei Gegenwart von Prolin bzw. Oxyprolin eine rote Farbe in der Lösung[3]. IV. Zur Bestimmung von *Phenylalanin*, *Tryptophan* und *Tyrosin* in einem A.S.-Gemisch gibt man 1 ml konz. HNO_3 und 1 Tropfen konz. H_2SO_4 zu 20 mg des A.S.Gemisches; man erwärmt die Mischung 5 min und fügt nach Erkalten 2 ml einer 18 n Natronlauge hinzu. Die Ausbildung eines gelben Farbstoffs in der sauren Lösung und die eines orange- bis orangeroten in der alkalischen Lösung deuten auf die Gegenwart der oben erwähnten A.S.[4]. Es werden weiterhin Trennungsmethoden auf Grund verschiedener Löslichkeiten in abs. Alkohol bzw. in Wasser besprochen. Die beiden Aminosäuren *Glutaminsäure*

[1] J. chem. Educat. **28**, 480 (1951).

[2] DENIGÈS, G.: Bull. trav. Soc. Pharm. Bordeaux **54**, 49 (1916); RUHEMANN, S.: J. chem. Soc. **97**, 2025 (1910).

[3] GUEST, G. H.: Can. J. Research **17 B**, 143 (1939).

[4] JOHNSON, T. B., u. E. F. KOHMANN: J. Amer. Chem. Soc. **37**, 1863, 2169 (1915).

und *Asparaginsäure* werden in einem A.S.-Gemisch durch Fällung der Ca-Salze[1], die Oxysäuren *Serin* und *Threonin* nach Oxydation mit Perjodsäure bestimmt[2], während man *Isoleucin*, *Leucin* und *Valin* im A.S.-Gemisch durch Oxydation mit $KMnO_4$ in Ketone überführt[3]. Weiter beschreiben die Verfasser spezifische Methoden für die einzelnen Aminosäuren, wobei stets nur von einer Menge von 20 mg A.S.-Gemisch ausgegangen wird. Die Methoden sind bekannt. E. Baertich.

Die fluorometrische Bestimmung von 2-Nitronaphthalin in rohem und gereinigtem *1-Nitronaphthalin* nach F. L. English und J. W. Eppert[4] beruht auf Sulfonierung, Reduktion und Messung der blauen Fluoreszenz, die bei Einstrahlung UV-Licht von 365 mμ entsteht. Die grüne Fluoreszenz des 1-Naphthylamins wird durch ein passendes Filter ausgeschaltet. Man kann 0,05% der 2-Verbindung nachweisen und bei Gehalten bis zu 5% Bestimmungen mit ± 3% relativer Genauigkeit durchführen. Eine Ermittlung beansprucht 1 Std.

Ausführung: Man versetzt 0,1 g Probe in einem Reagensglas mit 1 ml Schwefelsäure (99—100%ig), erhitzt etwa 0,5 min im Wasserbad auf 50° C, um völlige Auflösung zu bewirken, kühlt dann auf 25° C im Wasserbad ab und gibt unter starkem Rühren rasch 2 ml Oleum mit 58—60% freiem Schwefeltrioxyd zu. Das Reagensglas stellt man 5 min lang ins Dampfbad, kühlt sodann in Eis und versetzt vorsichtig mit 2—3 ml Wasser. Das Reaktionsgemisch füllt man in einen 100 ml-Becher, der 25 ml Wasser enthält, verdünnt mit dem Waschwasser auf 50 ml, fügt 0,5 g Tierkohle zu, kocht 5 min und filtriert unter Saugen durch einen 2,5 ml Büchner-Trichter, der mit zwei Whatman-Papieren Nr. 5 versehen ist. Man wäscht 4mal mit je 40 ml kochendem, angesäuertem Wasser (2 ml 95%ige Schwefelsäure je Liter), überträgt in einen 250 ml-Meßkolben, kühlt und ergänzt zur Marke. Die Lösung zeigt eine ganz helle Gelbfärbung, infolge leichter Peptisation bräunt sie sich manchmal. Durch Zugabe von 0,5 g Filterschleim muß man jede Färbung beseitigen. Die Lösung wird filtriert. Einen aliquoten Teil von 20 ml überträgt man in einen 100 ml-Meßkolben, versetzt mit 0,5 g Zinkstaub, erwärmt im Dampfbad 5 min lang auf schließlich etwa 75° C, kühlt, verdünnt auf 80 ml, fügt 4 ml Natriumacetatlösung (100 g des Trihydrats in 100 ml Wasser) hinzu, füllt zur Marke auf und filtriert in einen trockenen Kolben. Die Lösung soll nun hellgelb sein und einen p_H-Wert von 4,6 aufweisen. 30 ml hiervon und ebensoviel von der Standardlösung gibt man in die Küvetten und photometriert die Intensität beider Fluorescenzen. Aus der Eichkurve liest man die zugehörigen Prozentwerte ab. — Zur Herstellung der Standardlösung sulfoniert man 0,1 g gereinigtes 2-Naphthylamin und verdünnt auf 500 ml. Die Lösung muß klar und farblos auch ohne Aktivkohlenbehandlung und Filtration sein. 5 ml hiervon verdünnt man auf 500 ml. Diese Stammlösung hält wenigstens 1 Monat. Die Bezugslösung wird täglich frisch durch Verdünnung von 5 ml der Stammlösung mit 1 ml Natriumacetatpuffer auf 100 ml gewonnen. H. Freytag.

---

[1] Foreman, F. W.: Biochemic. J. **8**, 463 (1914).

[2] Schinn, L. A., u. B. Nicolet: J. of Biol. Chem. **138**, 91 (1941); van Slyke, D. D., A. Hiller, u. D. A. MacFadyen,: J. of Biol. Chem. **141**, 681 (1941).

[3] Block, R. J., D. Bolling, u. A. A. Kondritzer: Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **45**, 289 (1940); Fromageot, C., u. P. Hertz: Enzymologia **6**, 258 (1939).

[4] Analytic Chemistry **23**, 717 (1951). Chambers Works, E. J. du Pont de Nemours & Co., Inc., Deepwater, N. J.

Gitter und Prisma in Industriespektrographen.

Von

W. Schuhknecht.

Mit 15 Textabbildungen.

(Eingegangen am 12. März 1952.)

Für die Leistungsfähigkeit eines spektrochemischen Laboratoriums sind die Eigenschaften des vorhandenen Spektrographen von entscheidender Bedeutung. Man hat heute nicht nur zwischen Geräten verschiedener Größe, sondern auch zwischen Prismen- und Gitterspektrographen zu wählen. In nachstehender Arbeit werden die bekanntesten Spektrographentypen* unter dem Gesichtspunkt ihrer Eignung für das Industrielaboratorium besprochen; hierbei sollen zugleich Vorzüge und Nachteile von Prismen- und Gittergeräten einander gegenübergestellt werden.

Der Spektrochemiker wird bei Wahl seines Spektrographen besonders auf folgende Eigenschaften achten:

1. auf stabilen, erschütterungsunempfindlichen Aufbau,
2. auf ausreichende Lichtstärke**,
3. auf günstiges Intensitätsverhältnis von Linie zu Untergrund I.V. $\left(\frac{L}{U}\right)$,
4. auf hohes Auflösungsvermögen A (Kennzahl: $\lambda/\Delta\lambda$)**,
5. auf große Lineardispersion (AE pro mm)** und schließlich
6. auf den erfaßbaren Spektralbereich.

Natürlich gibt es kein Gerät, das alle diese Forderungen gleichzeitig in idealer Weise erfüllen kann. Der Konstrukteur muß — teils aus physikalischen, teils aus wirtschaftlichen Gründen — Kompromisse schließen***. Wir wollen sehen, inwieweit die verschiedenen Gerätetypen den einzelnen Forderungen genügen können und beginnen unsere Betrachtung aus Gründen der Übersichtlichkeit beim Aufbau der Spektrographen.

---

* Aus räumlichen Gründen können nur besonders bekannte oder charakteristische Gerätetypen besprochen werden; Angaben über eine weitere Anzahl von Apparaten enthalten die im Literaturverzeichnis genannten Veröffentlichungen und Firmendruckschriften.

** Über die Ableitung der Begriffe Lichtstärke, Auflösungsvermögen und Lineardispersion siehe Seith-Ruthardt, Chemische Spektralanalyse (Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg) oder F. Gössler (Literaturverzeichnis Nr. 2).

*** Z. B. kann man nur bei Aufwand beträchtlicher Mittel sehr hohe Lichtstärke mit hoher Lineardispersion verbinden; die hohe Lineardispersion hingegen begrenzt den mit einer einzigen Aufnahme erfaßbaren Spektralbereich.

Aufbau von Spektrographen.

Allgemein bekannt ist der Spektrograph mit Cornuprisma (Abb. 1). Diese Anordnung, welche sich bei unseren mittleren Spektrographen tausendfach bewährt hat, ist sehr stabil und nahezu unempfindlich gegen Erschütterungen. Sie erfaßt mit einer einzigen Aufnahme einen großen Spektralbereich bei mittlerer Lineardispersion. Für große Prismengeräte

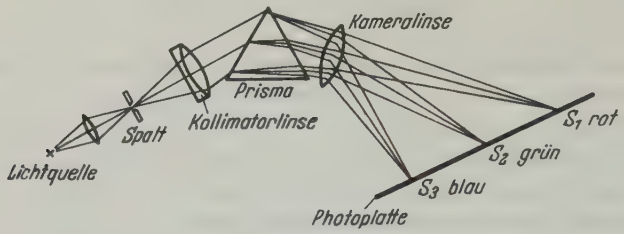


Abb. 1. Strahlengang beim mittleren Spektrographen.

ist dieses Bauprinzip weit weniger geeignet: Erhöht man die Lineardispersion durch Vergrößerung der Brennweite des Kameraobjektivs, so wird die Stabilität beeinträchtigt und die Handhabung des Geräts* erschwert; steigert man sie durch Verwendung eines Prismensatzes**, so kommt man zu sehr teuren Geräten.

Bei Großspektrographen mit Prisma bevorzugt man deshalb eine von v. LITTROW vorgeschlagene Anordnung, welche als im Prisma halbierter und zusammengeklappter Cornuspektrograph angesehen werden kann (Abb. 2). Diese Montierung verlangt nur die Hälfte des für ein ent-

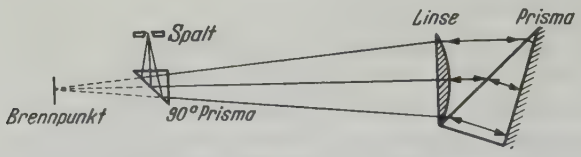


Abb. 2. Strahlengang beim LITTROW-Spektrographen.

sprechendes Cornugerät erforderlichen Quarzes, da das 30°-Prisma — infolge seiner verspiegelten Rückfläche — doppelt durchlaufen wird und da *ein* Linsensystem die Aufgaben von Kollimator- und Kameraobjektiv übernimmt. Spektrographen dieser Art werden fast ausschließlich für

* Bei 2 m-Kamerabrennweite — entsprechend einem Abstand von 3—4 m zwischen Spalt und Kassette — müßte man eine Fernsteuerung der Kassettenbewegung vorsehen. R. MANNKOPFF kam durch Anwendung eines Umlenkspiegels zu einem handlicheren Gerät, bei welchem Spalt und Kassette nebeneinander liegen. In den USA. bringt die Gaertner Scientific Co. einen solchen Spektrographen in den Handel (vgl. Literaturverzeichnis, Firmendruckschriften).

** Bei Prismensätzen sinkt der mit einer Aufnahme erfaßbare Spektralbereich mit der Prismenzahl. Vgl. hierzu: G. HANSEN, Literaturverzeichnis Nr. 4.

große Dispersion mit Brennweiten von 170—200 cm gebaut; da sie mit *einer* Einstellung von Prisma und Linse nur einen Teil des Spektrums erfassen können, verlangen sie leider einen komplizierten Bewegungsmechanismus.

Ein drittes Konstruktionsprinzip für Prismenspektrographen, das bisher nur von einer einzigen Firma benutzt wurde*, hat FÉRY angegeben. Beim FÉRY-Spektrographen sind Kamera- und Kollimatorobjektiv durch sphärischen Schliff zweier Prismenflächen ersetzt; das Prisma wird auch hier doppelt durchlaufen. Eine schematische Darstellung dieses Geräts, das — wie Gitterspektrographen — nur einen einzigen optischen Teil besitzt, sehen wir in Abb. 3. Der Aufbau der FÉRY-Spektrographen, die bisher ausschließlich für mittlere Dispersion gebaut wurden, ist starr. Als besondere Vorzüge sind eine verhältnismäßig hohe Lichtstärke und ein günstiges Intensitätsverhältnis von Linie zu Untergrund**, als Nachteil der Astigmatismus*** dieser Geräte zu nennen. Dem Verfasser scheint der FÉRY-Spektrograph, der in seinem Aufbau viel Ähnlichkeit mit einem Gitterspektrographen hat, recht beachtenswert; bei Verwendung eines günstigeren Prismenmaterials — z. B. Steinsalz statt Quarz — und Ersatz der Photoplatte durch Schmalfilm, der sich der kreisförmigen Brennkurve genau anpassen läßt, ist eine Weiterentwicklung dieses Gerätetyps sicher möglich. Wahrscheinlich lassen sich in dieser Bauweise auch starre Prismenapparate höherer Dispersion konstruieren.

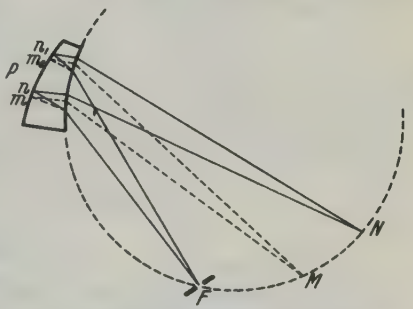


Abb. 3. Strahlengang beim FÉRY-Spektrographen. *F* Spalt, *P* FÉRY-Prisma, *M* – *N* Brennkurve.

Vor Besprechung der verschiedenen Gittermontierungen wollen wir uns einen charakteristischen Unterschied von Prisma und Gitter ins Gedächtnis zurückrufen: Bei den Prismengeräten entsteht nur ein Spektrum; bei den Gittergeräten hingegen erzeugt das vom Spalt aus beleuchtete Reflexionsgitter+ zu beiden Seiten des — nach dem Reflexionsgesetz reflektierten — unzerlegten Lichtstrahls *mehrere* Beugungsspek-

* Ch. Beaudouin, Paris. Grand Spectrographe FÉRY à prisme de quartz. Inzwischen soll auch die OPTICA, Mailand, einen FÉRY-Spektrographen entwickelt haben.

** Durch den Wegfall besonderer Objektive werden Lichtabsorption sowie Lichtstreuung beträchtlich verringert.

*** Bei astigmatischen Geräten darf man keine Blenden, Stufenfilter oder Sektoren vor dem Spalt anbringen.

+ Als Reflexionsgitter verwendet man Konkavspiegel aus Glas oder Spiegelmetall, die mit einer äquidistanten Teilung versehen sind.

tren. Diese werden — vom unzerlegten Strahl aus gezählt — als Spektren 1. 2. 3. . . .nter Ordnung bezeichnet. Das Auftreten mehrerer Spektren, die einander teilweise überlagern, verlangt zwar einige Aufmerksamkeit bei spektrochemischen Arbeiten*; da Auflösungsvermögen und Lineardispersion proportional der Ordnung des Spektrums steigen, verleiht aber gerade diese Eigenschaft den

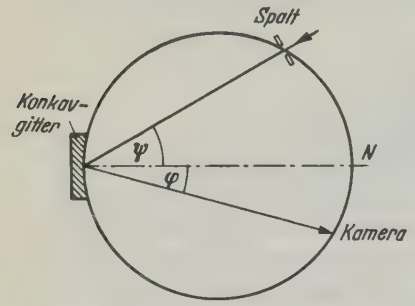


Abb. 4. Strahlengang beim Gitterspektrographen nach RUNGE-PASCHEN.

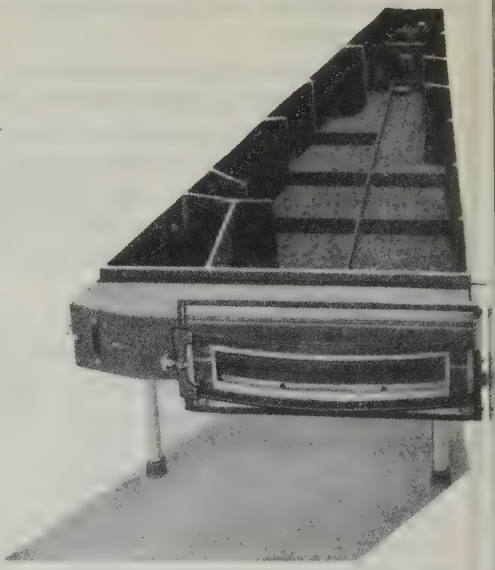


Abb. 5. Kleiner Gitterspektrograph der Central Scientific Co. (Abdeckhaube entfernt.)

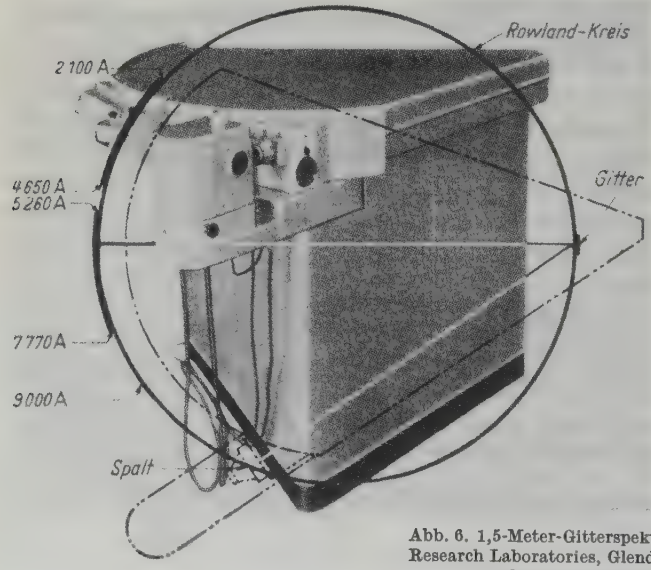


Abb. 6. 1,5-Meter-Gitterspektrograph der Applied Research Laboratories, Glendale. Gesamtbild und schematischer Strahlengang.

* Nähere Einzelheiten der Überlagerung verschiedener Ordnungen siehe diese Arbeit, Seite 96.

Gittergeräten ihre hervorragende Anpassungsfähigkeit an eine analytische Aufgabe.

Von den Montierungen des Konkavgitters ist die Anordnung nach Runge-Paschen (Abb. 4) besonders verbreitet. Bei dieser stehen Spalt und Gitter fest, während die Kamera auf dem Rowland-Kreis bewegt werden kann. Infolge des Fehlens komplizierter Bewegungsmechanismen ist diese halbstarre Montierung sehr stabil; da sie den gesamten dem Gerät zugänglichen Spektralbereich mit Hilfe mehrerer Filmkassetten gleichzeitig erfassen läßt, dürfte sie für die Zukunft die besten Aussichten haben.

Wie einfach der Aufbau der nach diesem Prinzip konstruierten Spektrographen ist, ersehen wir aus Abb. 5, in welcher der kleine, mit Gitterkopie ausgerüstete Apparat der Central Scientific Co. wiedergegeben ist. Außer dem Spalt und der Kassette sind — im Inneren des Geräts — nur der festmontierte Gitterhalter sowie eine Anzahl von Blenden zur Bekämpfung von Streulicht vorhanden. Ein in Runge-Paschen-Montierung ausgeführter Gitterspektrograph hoher Leistung ist der erst 1950 entwickelte 1,5 m-Spektrograph der Applied Research Laboratories (Abb. 6). Bei diesem Gerät kann der gesamte Spektralbereich von 2000 bis 9000 AE mit Hilfe mehrerer Aufnahmekassetten gleichzeitig erfaßt werden; in 2. Ordnung kann man bis 4500 AE, in 3. Ordnung bis 3000 AE arbeiten. Der Spektrograph hat in 1. Ordnung eine Dispersion von 7 AE/mm, ist also nahezu als Großgerät zu bezeichnen.

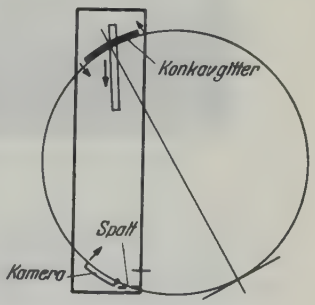


Abb. 7. Strahlengang beim Gitterspektrographen nach Eagle.

Eine andere, ebenfalls beliebte Anordnung von Gitterspektrographen ist die Eagle-Montierung (Abb. 7). Dieser Aufbau hat den Vorteil der Raumersparnis; anstatt eines großen Teils des Rowland-Kreises, der in Abb. 7 eingezeichnet ist, beansprucht ein solches Gerät nur das stark umrandete Rechteck. Die Wahl des Spektralbereichs erfolgt mit Hilfe eines Bewegungsmechanismus, welcher das Gitter dreht und verschiebt sowie die Kassette schwenkt. Bewegungsmechanismus und Aufbau sind also dem eines Littrow-Spektrographen ähnlich.

Ein Vorteil der Eagle-Montierung ist die Möglichkeit, trotz des geringen Raumbedarfs auch die Beugungsspektren höherer Ordnung, die entsprechend höheres Auflösungsvermögen und größere Lineardispersion bieten, anzuwenden. Nachteilig ist dagegen, daß mit einer Aufnahme nur ein verhältnismäßig kleiner Spektralbereich erfaßt werden kann und daß

die Ausnutzung der höheren Ordnungen große Gitter mit kleiner Strichzahl pro Längeneinheit verlangt*.

Geräte dieser Art erscheinen mir für Forschungsarbeiten, wo unter Umständen außergewöhnliche Anforderungen an Auflösungsvermögen

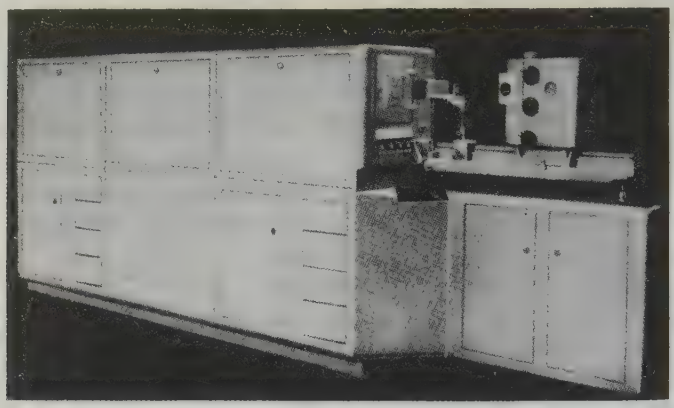


Abb. 8. Großer Gitterspektrograph der Baird Associates, Cambridge.

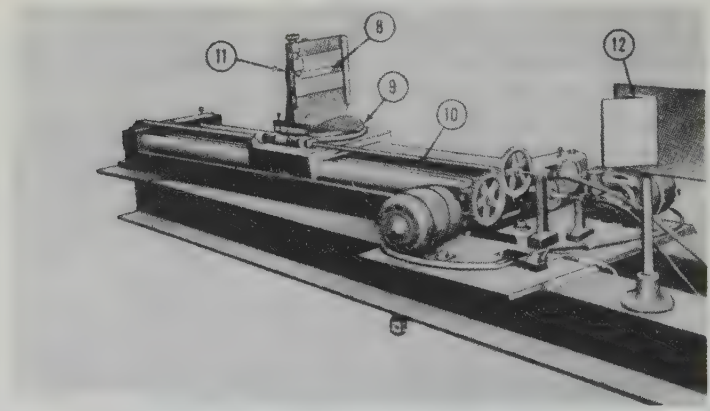


Abb. 9. Bewegungsmechanismus des großen BAIRD-Spektrographen. 8: Blenden zur Begrenzung der Gitterhöhe; 9: Gittertransportschlitten; 10: Fokussierungsspindel; 11: Gitter; 12: Abschirmblenden.

und Dispersion gestellt werden, von Bedeutung. Abb. 8 zeigt das Gesamtbild eines modernen EAGLE-Spektrographen, Abb. 9 den Bewegungsmechanismus des Gitters, der von einem Schaltpult aus gesteuert werden kann.

* Beugungsspektren höherer Ordnung lassen sich nur mit Gittern großer Gitterkonstante erzeugen — eine zeichnerische Darstellung der Verhältnisse gibt K. W. MEISSNER, Spektroskopie (W. de Gruyter 1935) Seite 38/39; mit Rücksicht auf das Auflösungsvermögen, das von der Strichzahl des Gitters bestimmt wird, müssen daher größere Gitter angewandt werden.

Als weitere Gittermontierung ist die WADSWORTH-Montierung (Abb. 10) zu erwähnen. Bei dieser Anordnung werden die durch den Spalt eintretenden Strahlen mit Hilfe eines Hohlspiegels parallel gemacht und dann auf das Gitter gelenkt. Die Anordnung liegt dem mit Prismenspektrographen vertrauten Spektroskopiker besonders nahe, weil sie — infolge der Beleuchtung des Gitters mit parallelem Licht — stigmatisch ist, also ohne weiteres den Gebrauch von Spaltblenden, rotierenden Sektoren und Stufenfiltern gestattet. Die Änderung des Spektralbereichs erfolgt durch Drehen von Gitter und Kamera; da sich hierbei der Einfallswinkel des Lichts ändert, ist mit dem Wechsel des Spektralbereichs eine Änderung der Dispersion verbunden.

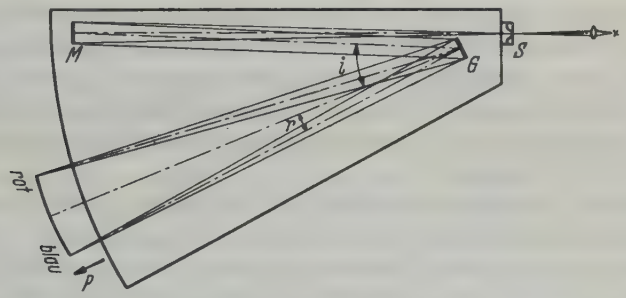


Abb. 10. Strahlengang beim WADSWORTH-Spektrographen. *S* Spalt, *M* Konkavspiegel, *G* Gitter, *P* Kassette.

Der dem WADSWORTH-Spektrographen zugängliche Spektralbereich entspricht etwa dem des RUNGE-PASCHEN-Spektrographen. Der mit einer einzigen Aufnahme erfaßbare Bereich ist größer als beim Eagle-, jedoch beträchtlich kleiner als beim RUNGE-PASCHEN-Spektrographen*. Erwähnt sei, daß die WADSWORTH-Montierung — verglichen mit den beiden anderen Anordnungen — unter sonst gleichen Verhältnissen die doppelte Gitterbrennweite verlangt.

Wie die vorstehenden Ausführungen zeigen, werden sowohl Prismen- als auch Gitterspektrographen als starre Geräte sowie mit mehr oder minder komplizierten Bewegungsmechanismen gebaut. Bei sonst gleichen Eigenschaften wird man im Industrielaboratorium dem starren oder halbstarren Gerät den Vorzug geben.

Lichtstärke.

Bei dem heutigen Stand der photographischen Schichten sowie der Leistungsfähigkeit der modernen Anregungsgeräte werden an die Lichtstärke der Spektralapparate im allgemeinen keine besonders hohen

* Bei diesem Vergleich wird ein RUNGE-PASCHEN-Spektrograph mit mehreren Kassetten vorausgesetzt.

Anforderungen gestellt. Die Belichtungszeit, welche gegenüber dem für Vorbereitung der Proben sowie Auswertung der Spektren erforderlichen Zeitaufwand ohnehin zurücktritt, darf ja aus Gründen der Analysengenauigkeit nicht allzusehr verkürzt werden. Von Bedeutung ist die Lichtstärke der Geräte jedoch bei der Untersuchung sehr kleiner Proben — also bei spektrochemischen Mikroanalysen — und bei direkten lichtelektrischen Messungen, wie sie mit den Quantometern ausgeführt werden. In beiden Fällen muß gleichzeitig auch ein ausreichend großer Spektralbereich erfaßt werden können*.

Die bisher vorliegenden praktischen Erfahrungen haben gezeigt, daß die Lichtstärke eines guten mittleren Prismenspektrographen als ausreichend anzusehen ist. Z. B. konnte der Verfasser Metallproben im Gewicht von 0,2 bis 2 mg mit Hilfe eines Qu 24 quantitativ analysieren. Ähnlich günstige Ergebnisse sind mit mittleren FÉRY-Spektrographen zu erwarten, während LITTROW-Spektrographen großer Brennweite dieser Forderung weit weniger entsprechen. Näherungsweise kann man die Lichtstärke eines Prismenapparates aus dem Öffnungsverhältnis der Kameralinse errechnen**.

Bei den Gittergeräten erscheinen die Verhältnisse auf den ersten Blick ungünstiger. Beim Gitter verlieren wir ja das ungebeugte Licht, das im Spektrographen durch Blenden abgefangen und unschädlich gemacht wird, und müssen eine Aufteilung des gebeugten Lichtes auf die verschiedenen Ordnungen in Kauf nehmen. Das Ausmaß dieser Verluste läßt sich jedoch durch besondere Form des zur Herstellung der Gitterteilung verwendeten Diamanten und durch eine Oberflächenbehandlung des Gitters wesentlich verringern***. Es ist heute möglich, das gebeugte Licht auf ein oder zwei Ordnungen zu konzentrieren, so daß recht lichtstarke Spektren in diesen Ordnungen auftreten, während die Spektren anderer Ordnungen wegen zu geringer Intensität praktisch ausfallen. Dennoch wird natürlich die tatsächliche Lichtstärke hinter dem — aus der Größe der geteilten Gitterfläche und der Gitterbrennweite — errechneten Wert zurückbleiben.

Man könnte hieraus leicht folgern, daß die Lichtstärke eines Gittergeräts kleiner sein muß als die eines Prismengeräts gleicher Öffnung; das ist jedoch nicht der Fall, denn bei Errechnung der Lichtstärke nach der klassischen Formel bleiben Verluste durch Absorption und Reflexion unberücksichtigt. Beim Prismenspektrographen treten Absorptionsverluste im Prismen- und Linsenmaterial, vor allem aber beträchtliche Reflexionsverluste an den zahlreichen Flächen der viellinsigen Objektivsysteme

* Vgl. hierzu diese Arbeit, Seite 94.

** Vgl. F. GÖSSLER, Literaturverzeichnis Nr. 2, Seite 12.

*** Moderne Gitter sind stets mit einer hochreflektierenden Aluminiumschicht überzogen.

auf; beim Gittergerät hingegen entfallen beide fast ganz. Der Gitterspektrograph nutzt infolgedessen das durch den Spalt einfallende Licht überraschenderweise sogar besser aus als das Prismengerät; ein so hervorragender Sachkenner wie G. R. Harrison hat z. B. für moderne Gittergeräte etwa 50%, für Prismengeräte infolge der Reflexionsverluste nur 20% Wirkungsgrad angegeben. In der Praxis hat sich ebenfalls gezeigt, daß moderne Gittergeräte hinsichtlich ihrer Lichtstärke nicht hinter Prismengeräten entsprechender Dispersion zurückstehen, sie vielmehr sogar übertreffen können. Z. B. hat der 1,5 m-Gitterspektrograph der Applied Research Laboratories, ein Gerät mit beträchtlichem Auflösungsvermögen und großer Lineardispersion, etwa die Lichtstärke eines mittleren Spektrographen.

Intensitätsverhältnis von Linie zu Untergrund.

Das Intensitätsverhältnis der Linien zum Untergrund ist besonders bei spektrochemischen Reinheitsprüfungen von Bedeutung. Der Nachweis und die quantitative Bestimmung geringer Verunreinigungen in einer Probe verlangt empfindliche Anregungsmethoden — z. B. den Lichtbogen oder bogenähnliche Entladungen — und kräftige Belichtung; unter solchen Bedingungen aufgenommene Spektrogramme haben jedoch stets Untergrund, von dem sich die Nachweislinien mehr oder weniger gut abheben. Je günstiger das I. V. Nachweislinie/Untergrund ist, um so geringere Verunreinigungen lassen sich noch nachweisen.

Betrachten wir einen bestimmten Fall, z. B. den Nachweis von 0,1% Wolfram in Stahl mittels der Wolframlinie 4008,8 AE: Das I. V. Nachweislinie/Untergrund hängt einerseits von den Anregungsbedingungen, andererseits von den Eigenschaften des Spektralgeräts ab; von Einfluß sind außer der Spaltbreite und der Vollkommenheit der Justierung noch Lineardispersion und Streulicht. Während sich Anregungsbedingungen und Spaltbreite in jedem einzelnen Fall zweckmäßig wählen lassen, sind Lineardispersion und Streulicht mit dem Kauf der Spektrographen festgelegt. Man wird deshalb möglichst nur solche Spektralgeräte anschaffen, die große Dispersion* und vorzügliche Justierung mit weitgehender Freiheit von falschem — d. h. an optischen Flächen gestreutem — Licht vereinen. Große Dispersion und einwandfreie Justierung lassen sich sowohl bei Prismen- wie bei Gitterspektrographen erreichen; hinsichtlich der Freiheit von Streulicht hingegen ist das Gittergerät mit seiner einzigen optischen Fläche den Prismenapparaten, besonders den Littrow-Geräten unzweifelhaft überlegen.

* Bei einer Verdopplung der Lineardispersion von 7 auf 3,5 AE/mm kann man die Änderung des I. V. Linie/Untergrund bereits mit bloßem Auge deutlich wahrnehmen.

Tabelle 1. *Auflösungsvermögen und Lineardispersion verschiedener Spektrographen.*

	Prismenspektrographen (f. 175 cm)						Gitterspektrograph 1,5 m						Gitterspektrograph 2 m					
	7 cm Quarzprisma			8,5 cm Glasprisma			1. Ordnung			2. Ordnung			1. Ordnung			2. Ordnung		
	Disp. AE/mm	Auflösung	$\Delta\lambda$	Disp. AE/mm	Auflösung	$\Delta\lambda$	Disp. AE/mm	Auflösung	$\Delta\lambda$	Disp. AE/mm	Auflösung	$\Delta\lambda$	Disp. AE/mm	Auflösung	$\Delta\lambda$	Disp. AE/mm	Auflösung	$\Delta\lambda$
2000 AE	1,2	100000	0,020				7	48800	0,041	3,5	97600	0,020	5,2	61000	0,033	2,6	122000	0,017
2500 AE	2,5	43000	0,058				7	48800	0,051	3,5	97600	0,026	5,2	61000	0,041	2,6	122000	0,020
3000 AE	4,6	22000	0,136				7	48800	0,061	3,5	97600	0,031	5,2	61000	0,049	2,6	122000	0,025
3500 AE	7,2	13500	0,269	3,6	62400	0,056	7	48800	0,072	3,5	97600	0,036	5,2	61000	0,057	2,6	122000	0,029
4000 AE	11,5	8400	0,476	5,5	36600	0,109	7	48800	0,082	3,5	97600	0,041	5,2	61000	0,066	2,6	122000	0,033
5000 AE	21	4500	1,11	12,0	16200	0,318	7	48800	0,102	3,5	97600	0,051	5,2	61000	0,082	2,6	122000	0,041
6000 AE	34	2700	2,22	21,5	8400	0,714	7	48800	0,123				5,2	61000	0,098			
7000 AE							7	48800	0,143				5,2	61000	0,114			
8000 AE							7	48800	0,164				5,2	61000	0,131			
9000 AE							7	48800	0,184				5,2	61000	0,148			
10000 AE							7	48800	0,205									

Auflösungsvermögen und Lineardispersion.

Auflösungsvermögen und Lineardispersion gehören zu den wichtigsten Eigenschaften eines Spektralgeräts.

Aus dem Auflösungsvermögen $A = \lambda/\Delta\lambda$ eines Spektrographen errechnet sich die Wellenlängendifferenz, die zwei Linien mindestens aufweisen müssen, um von diesem Gerät eben noch getrennt zu werden; A sagt jedoch nichts aus über den Abstand der beiden Linien auf der photographischen Platte. Bei Prismengeräten bestimmen Prismenbasis und optische Eigenschaften des Prismenmaterials das Auflösungsvermögen, beim Gittergerät hingegen entscheiden die Strichzahl des Gitters und die Ordnung des Beugungsspektrums.

Die lineare Dispersion* — ausgedrückt in AE pro Millimeter — hingegen kennzeichnet nur die Ausdehnung des Spektrums; sie darf mit dem Auflösungsvermögen nicht verwechselt werden. Die Lineardisper-

* Ursprünglich verstand man unter „linearer Dispersion" den Abstand zweier Linien, deren Wellenlängen um 1 AE differierten, auf der photograph. Platte; die Kennzahl AE/mm wurde als „Maßstab" bezeichnet. In letzter Zeit nennt man meist die letztgenannte Größe „lineare Dispersion".

sion eines bestimmten Prismengeräts kann durch Vergrößerung der Kamerabrennweite, die eines Gittergeräts durch Anwendung eines Gitters gleicher Strichzahl, aber größerer Gitterbrennweite erhöht werden*.

Bei Prismenapparaten sind sowohl Auflösungsvermögen als auch lineare Dispersion stark wellenlängenabhängig. Bei einem Gittergerät ändern sich beide Werte gar nicht bzw. nur wenig mit der Wellenlänge; beide wachsen jedoch proportional der Ordnung des Beugungsspektrums, das zur Analyse verwendet wird.

Tab. 1, in welcher theoretisches Auflösungsvermögen und lineare Dispersion von Prismen- und Gitterspektrographen einander gegenüber-

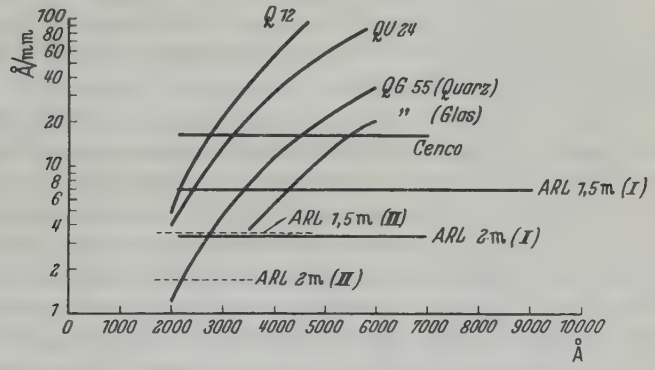


Abb. 11. Lineardispersion verschiedener Spektrographen.

gestellt sind, zeigt deutlich das unterschiedliche Verhalten beider Geräteklassen: Bei einem Quarzspektrographen sinkt das Auflösungsvermögen A im Bereich 2000—5000 AE von 100000 auf 4500 ab; bei den Gitterspektrographen bleibt A konstant 48800 bzw. 61000. Das Prismengerät vermag bei 2000 AE Linien im Abstand von 0,02 AE aufzulösen; bei 5000 AE muß $\Delta\lambda$ jedoch bereits 1,11 AE betragen. Die entsprechenden $\Delta\lambda$-Werte für das 1,5 m-Gitter sind 0,041 bzw. 0,102 AE, für das 2 m-Gitter 0,033 bzw. 0,082 AE. Bei Anwendung des Beugungsspektrums II. Ordnung ergibt bereits das 1,5 m-Gitter ein Auflösungsvermögen von 97600, das 2 m-Gitter ein solches von 122000 bei gleichzeitiger Verdopplung der Lineardispersion.

In Abb. 11 ist die Lineardispersion bekannter Prismen- und Gitterspektrographen in Abhängigkeit von der Wellenlänge graphisch dargestellt. Dieses Schaubild zeigt noch deutlicher als Tab. 1 die rasche Abnahme der Lineardispersion mit wachsender Wellenlänge bei

* Über den Einfluß weiterer Faktoren wie unsymmetrischen Strahlungsgangs beim Prisma bzw. des Einfallswinkels beim Gitter, siehe A. Hammer, Literaturverzeichnis Nr. 4 bzw. K. W. Meissner, Spektroskopie (W. de Gruyter 1935) Seite 43/44.

Prismengeräten* und die praktisch konstante Dispersion der Gittergeräte. Wir sehen z. B., daß der Qu 24 im kurzwelligen Ultraviolett eine größere Dispersion als der 1,5 m-ARL-Spektrograph (Spektrum I. Ordnung) hat; bei 2200 AE ist die Dispersion beider Geräte gleich, mit zunehmender Wellenlänge bleibt das Prismengerät jedoch mehr und mehr hinter der — konstanten — Dispersion des Gitterspektrographen zurück. Der große Prismenspektrograph QG 55 besitzt unterhalb 3300 AE größere, oberhalb dieser Wellenlänge aber kleinere Dispersion als das gleiche Gittergerät. Bei Verwendung des Beugungsspektrums II. Ordnung verschiebt sich der Punkt gleicher Lineardispersion nach 2400 AE**. Wie rasch die Lineardispersion bei Prismengeräten absinkt, erkennt man auch daran, daß der kleine Gitter-Spektrograph der Central Scientific Co (Cenco, 16 AE/mm) oberhalb 5500 AE eine größere Lineardispersion hat als der große QG 55 mit Glasoptik.

Welche Bedeutung haben nun Auflösungsvermögen und Lineardispersion eines Spektrographen für die spektrochemische Analyse? Der Vorteil eines hohen Auflösungsvermögens ist leicht einzusehen: Zahlreiche Elemente haben so linienreiche Spektren, daß zwischen den Nachweislinien gesuchter Verunreinigungen und benachbarten Linien des Grundelements oft nur geringe Wellenlängenunterschiede bestehen. Je größer das Auflösungsvermögen des Spektralgeräts ist, um so häufiger wird man die Nachweislinien von den Grundelementlinien noch trennen können, um so geringer wird also die Zahl der Koinzidenzen sein***. Eine qualitative Spektralanalyse läßt sich natürlich umso leichter und sicherer durchführen, je weniger Koinzidenzen auftreten, d. h. je höher das Auflösungsvermögen des Spektralgeräts ist. Besonders im Industrielaboratorium, wo vorzugsweise Hilfskräfte mit der Auswertung betraut sind, ist dieser Umstand von Wichtigkeit.

Unsere Betrachtung wäre jedoch unvollständig, würden wir nicht auch die Lineardispersion berücksichtigen: Erste Voraussetzung für das Vermeiden einer Koinzidenz zweier Linien ist zwar ihre Auflösung durch den Spektrographen; ist der Abstand der Linien auf der photograph. Platte aber kleiner als das Auflösungsvermögen der photographischen Schicht+,

---

* Die beträchtliche Änderung der Lineardispersion der Prismenspektrographen (Q 12, Qu 24, QG 55 Quarz bzw. Glas) erscheint in Abb. 11 infolge des logarithmischen Maßstabs der Ordinate bereits stark verkleinert.

** Man beachte den Unterschied zwischen Lineardispersion und Auflösungsvermögen; vgl. hierzu besonders Tab. 1.

*** Auf die Kunstgriffe, welche auch bei Koinzidenz oft eine Entscheidung über die Anwesenheit der Verunreinigung ermöglichen, kann hier nicht eingegangen werden.

+ Feinkörniges Spezialmaterial vermag noch 150 Linien pro mm zu trennen; zwei Linien müssen also mindestens 0,0066 mm Distanz haben, wenn die Platte sie getrennt wiedergeben soll. Vgl. Literaturverzeichnis Nr. 38.

so kommt es dennoch zur Koinzidenz. Das Auflösungsvermögen eines Spektralgeräts kann also nur dann zur Geltung kommen, wenn auch seine Lineardispersion ausreichend groß bemessen wurde. Außerdem spricht die leichtere Auswertbarkeit ausgedehnter Spektren sowie der Vorteil großer Spaltbreite bei quantitativen Untersuchungen sehr für die Wahl einer großen Lineardispersion.

Wir wollen als überzeugende Beispiele des Wertes großer Geräte den Nachweis bzw. die Bestimmung von Magnesium und Kalium mittels des Flammenspektrums betrachten. Flammenspektren sind linienarm; man begegnet daher meist der Auffassung, daß zu ihrem Studium ein kleines Spektralgerät genüge. Will man jedoch mit Hilfe der Flammenspektralanalyse Magnesium in einem Natriumsalz nachweisen, so erweist sich die Dispersion eines mittleren Spektrographen noch als unzureichend, denn die einzige Magnesiumlinie des Flammenspektrums (λ Mg = 2852,129 AE) ist bei 20 μ Spaltbreite nicht von der benachbarten Natriumlinie zu trennen. Bei Dispersionen von 7 bzw. 3,5 AE/mm gelingt selbst bei 60 μ breitem Spalt eine saubere Trennung; bei der höheren Dispersion erkennt man sogar, daß die Natriumlinie eine Doppellinie ist (λ 2852,828 und λ 2853,031). Abb. 12 zeigt die Störung der blauen Kaliumlinien durch eine zwischen ihnen liegende starke Eisenlinie. Bei mittlerer Dispersion lassen sich die drei Linien nur bei sehr engem Spalt (10 μ) trennen; wählt man 7 bzw. 3,5 AE/mm als Lineardispersion, so ist die Trennung selbst bei 60 μ Spaltbreite noch einwandfrei.

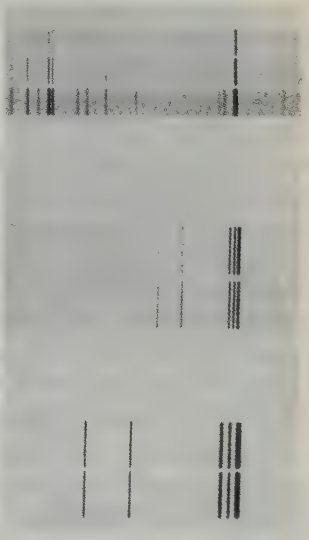


Abb. 12.
Die Liniengruppe K 4044,14 AE, Fe 4045,82 AE, K 4047,20 AE bei verschiedener Dispersion.

Zusammenfassend können wir feststellen, daß sich sowohl Prismen- als auch Gittergeräte mit hohem Auflösungsvermögen und großer Lineardispersion bauen lassen. Im kurzwelligen Ultraviolett (< 2200 AE) wird das Prismengerät bei gleicher Leistung vermutlich sogar wohlfeiler sein; sobald man jedoch den für spektrochemische Untersuchungen normalerweise verwendeten Spektralbereich betrachtet, bietet das Gitter wesentliche Vorteile, vor allem durch seine praktisch über den gesamten Spektralbereich konstante Auflösung und Dispersion. Es ist meines Erachtens die größte Schwäche der Prismengeräte, daß man im kurzwelligen Bereich eine übergroße Lineardispersion in Kauf nehmen muß, damit die Dispersion bei größeren Wellenlängen noch einigermaßen genügt.

Sehr wertvoll ist auch die größere Anpassungsfähigkeit des Gitters: Bei unzureichender Dispersion in der ersten Ordnung kann man in der zweiten Ordnung, unter Umständen sogar in der dritten und vierten Ordnung arbeiten. Wie bereits dargelegt wurde, sind Geräte mit hoher Auflösung und großer Dispersion* kleineren Geräten stets vorzuziehen, soweit nicht wirtschaftliche Erwägungen wie der Preis des Aufnahmematerials pro Aufnahme oder technische Gründe, wie die Verkleinerung des mit einer Aufnahme erfaßbaren Spektralbereichs dem entgegenstehen.

Erfaßbarer Spektralbereich.

Bei spektrochemischen Untersuchungen ist auch der Spektralbereich, der mit einem Spektralgerät erfaßt werden kann, von Bedeutung. Hierbei ist zwischen dem „*nutzbaren Spektralbereich*", d. h. dem Wellenlängenbereich, der mit ausreichender Dispersion wiedergegeben wird — und dem „*Aufnahmebereich*", d. h. dem mit einer Einstellung des Geräts, also einer einzigen Aufnahme erfaßbaren Spektralbereich zu unterscheiden. Beabsichtigt man sehr unterschiedliche Untersuchungen, so muß man vor allem Wert auf einen großen *nutzbaren Spektralbereich* legen; ist wenig Material für die Analyse verfügbar — kann also nur eine einzige Aufnahme gemacht werden — so ist der Spektrograph mit dem größeren *Aufnahmebereich* vorzuziehen. Ein großer Aufnahmebereich darf allerdings nicht durch Verringerung der Dispersion erkauft werden, denn unterhalb einer gewissen Lineardispersion wird die analytische Leistung der Geräte in vielen Fällen unzureichend sein.

Vergleichen wir Prismen- und Gittergeräte unter diesen Gesichtspunkten, so ergibt sich ein weitaus größerer „nutzbarer Spektralbereich" der Gitterspektrographen. Das Absinken der Lineardispersion engt den nutzbaren Bereich der Prismenapparate sehr ein und verlangt für den Bereich von 2000—10000 AE je ein Gerät mit Quarz-, Glas- und Steinsalzoptik**. Die Gittergeräte sind infolge ihrer gleichbleibenden Dispersion im Rot ebenso anwendbar wie im Ultraviolett, d. h. ihr nutzbarer Spektralbereich ist mit dem ihnen überhaupt zugänglichen Spektralbereich identisch. In der Anordnung nach RUNGE-PASCHEN bietet das Gitter zudem die Möglichkeit mit Hilfe mehrerer Kassetten selbst bei hoher Dispersion den gesamten Spektralbereich mit einer einzigen Aufnahme zu erfassen; der „Aufnahmebereich" entspricht dann dem vom Gerät erfaßbaren Wellenlängenbereich. Große Prismengeräte mit gleicher Eigenschaft sind bisher nicht bekannt. Besonders wichtig ist die gleichzeitige Zugänglichkeit des gesamten Spektralbereichs bei den direkt messenden Anordnungen; in Abb. 13 sehen wir die längs des ROWLAND-Kreises eines

* Der Verfasser verwendet einen 1,5 m-A.R.L.-Spektrographen vorwiegend in II. Ordnung mit der hohen Dispersion von 3,5 AE/mm.

** Bei LITTROW-Spektrographen ist eine Auswechselung der Optik möglich.

Gitterspektrometers angeordneten Photozellen einer direkt messenden Anordnung, bei welcher sowohl Linien im ultravioletten wie im sichtbaren Spektralbereich zur Messung herangezogen werden.

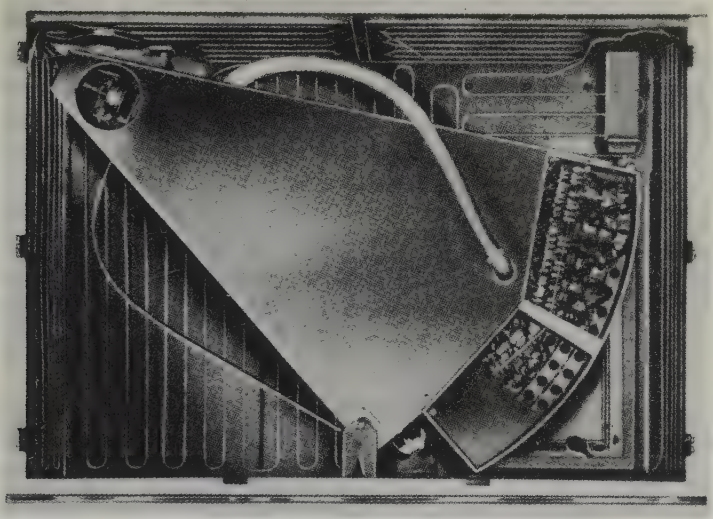


Abb. 13. Rückansicht des Produktion Control Quantometers der Applied Research Laboratories. (Im Bild rechts die MULTIPLIER-Zellen.)

Besondere Eigenschaften von Gitterapparaten.

Zum Schluß wollen wir auf zwei Eigenschaften eingehen, die oft als besonderer Nachteil der Gittergeräte erwähnt werden. Es sind das die

Abb. 14. Zinklinien mit ihren ROWLAND-Geistern.

sogenannten Geister sowie die Überlagerung der Beugungsspektren verschiedener Ordnung.

Bei den Geistern handelt es sich um Nebenlinien, die auf Teilungsfehler der Gitter zurückzuführen sind. In Abb. 14 unten erkennen wir symmetrisch zu den starken Zinklinien bei 3300 AE die infolge starker

Überbelichtung herauskommenden Geister; die gleiche Abbildung zeigt oben den gleichen Spektralbereich, der in der zweiten Ordnung mit demselben Gerät aufgenommen wurde. In der zweiten Ordnung sind die Geister stärker und wir begegnen hier auch einmal dem Fall, daß eine Nachweislinie des Silbers (λ = 3280,7 AE) mit dem Geist einer Zinklinie (λ = 3282,3 AE) zusammenfällt. Aus der Intensität der Geistlinie ist jedoch unschwer zu erkennen, daß hier eine Überlagerung vorliegt. Im Spektrum erster Ordnung (vgl. Abb.) ist die gleiche Silberlinie infolge der kleineren Dispersion dichter an die Zinklinie herangerückt und erscheint neben dem vorher überdeckten Geist, denn dieser hat seinen Abstand von der Erregerlinie beibehalten. Aus den Aufnahmen ist deutlich zu ersehen, daß die Rowland-Geister kaum Anlaß zu Verwechslungen mit Nachweislinien geben können*; sie sind gelegentlich sogar recht nützlich. Verfasser hat z. B. die geringe Intensität der Kupferlinien in den Spektren reinster Zinkpräparate mit der Intensität eines Geistes einer starken Zinklinie verglichen und hierbei recht gute Ergebnisse erhalten.

Der zweite gegen die Gitter erhobene Einwand ist die Überlagerung verschiedener Ordnungen. Daß dieser Umstand tatsächlich kaum von Nachteil ist, ersehen wir aus Abb. 15. Dieselbe zeigt uns die Überlagerung der Beugungsspektren verschiedener Ordnungen bei einem Gitterspektrographen unter der Voraussetzung eines von 2000—9000 AE empfindlichen Empfängers. Selbst unter diesen extremen Bedingungen ist der Spektralbereich von 2000—4000 AE frei von Überlagerungen; im Bereich von 4000—6000 AE ist mit einer Überlagerung durch die zweite Ordnung, im Bereich von 6000—9000 AE mit einer Überlagerung durch zweite und dritte Ordnung zu rechnen. Verwendet man jedoch einen nur von 2100—4400 AE empfindlichen Empfänger z. B. den Eastman-Film SA 1, so tritt bis 4200 AE keine Überlagerung ein, von 4200 bis 4400 AE treten Linien der Spektren erster und zweiter Ordnung nebeneinander auf, während das Spektrum zweiter Ordnung von 2200—3150 AE ungestört ist. Erst oberhalb 3150 AE ist mit dem Auftreten von Linien der dritten Ordnung zu rechnen. Die nachfolgenden Schemata der Abbildung zeigen, daß man durch Vorschalten entsprechender Filter vor den Spalt des Spektrographen diese Überlagerungen noch weitgehend ausschalten kann. Wir sehen, daß ein Gitterspektrograph bei Anwendung des geeigneten Filmmaterials von 2100—4200 AE bzw. bei Vorschalten

* Außer den Rowland-Geistern, deren Lage zur Erregerlinie symmetrisch ist, kennt man noch die sogenannten Lyman-Geister. Da diese nicht in ebenso einfacher Weise zu erkennen sind, werden die Gitter heute vor ihrer Anwendung in Spektralgeräten auf Freiheit von Lyman-Geistern geprüft und gegebenenfalls ausgeschieden. — Die Intensität der Rowland-Geister liegt heute bei weniger als 0,2% der Intensität der Erregerlinie; eigene Messungen ergaben Werte unter 0,1%.

eines Glasfilters von 3600—6800 AE ohne jede Störung durch höhere Ordnungen in der ersten Ordnung benutzt werden kann. Entsprechend lassen sich weite Bereiche der höheren Ordnungen ohne Störung durch die erste Ordnung verwenden. Bei der meist hohen Dispersion der Gitterspektrographen kann es sogar vorteilhaft sein, erste und zweite Ordnung

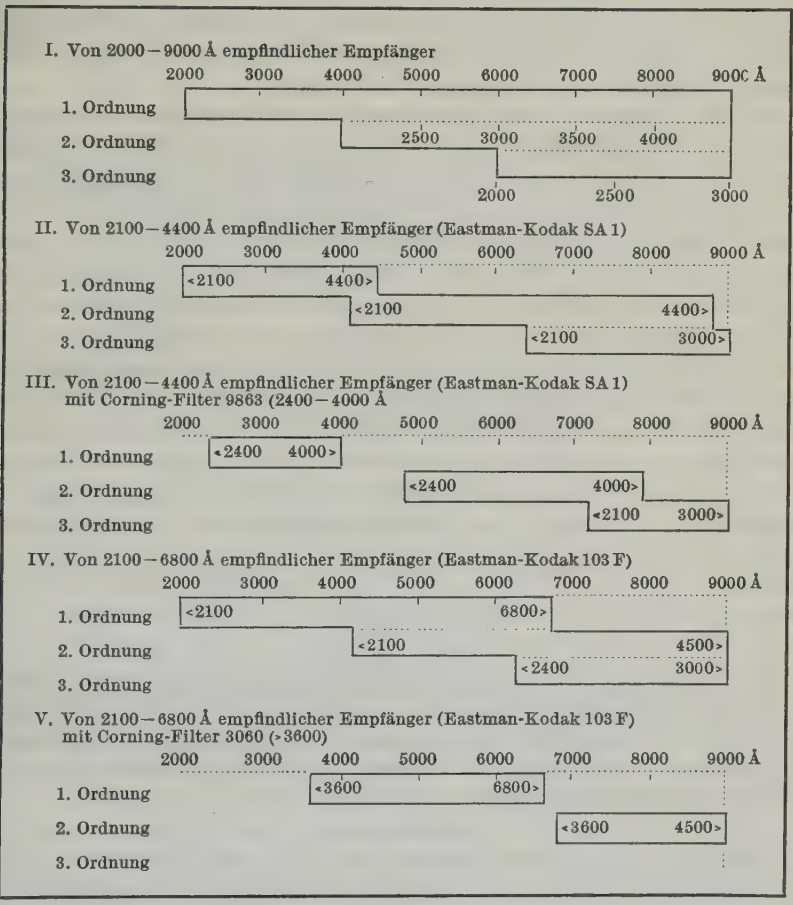


Abb. 15. Überlagerung der Spektren verschiedener Ordnung beim Gitterspektrographen.

gleichzeitig auf einem Filmstreifen aufzunehmen, denn der mit einer Kassette erfaßbare Spektralbereich wird hierdurch um 50% erweitert. Beispielsweise läßt sich mit einer Kassette, die in der ersten Ordnung den Spektralbereich von 4000—8000 AE erfaßt, zusätzlich der Spektralbereich von 2000—4000 AE der zweiten Ordnung, der an der gleichen Stelle des Rowland-Kreises entsteht, aufnehmen.

Zusammenfassung.

Nach einem Hinweis auf die Bedeutung des Spektralgeräts für die Leistungsfähigkeit eines spektrochemischen Laboratoriums werden die wesentlichsten Forderungen, welche der Spektrochemiker an einen Industriespektrographen stellen muß, kurz erörtert. Bei stabilem Aufbau und leichter Handhabung soll ein solches Gerät hohes Auflösungsvermögen und große Lineardispersion besitzen, einen großen Spektralbereich erfassen und ausreichende Lichtstärke sowie ein günstiges Verhältnis der Intensität von Linie zu Untergrund aufweisen.

In einer Gegenüberstellung von Prismen- und Gittergeräten wird gezeigt, daß die Einwände, die früher gegen die Anwendung von Konkavgittern in Spektralgeräten erhoben wurden, infolge der Entwicklung moderner Gitter überholt sind. Während die Anforderungen an Lichtstärke, Auflösungsvermögen und Lineardispersion sowohl von Prismen- als auch von Gittergeräten erfüllt werden können, sind Gitterinstrumente hinsichtlich ihres Aufbaus, eines günstigen Intensitätsverhältnisses von Linie zu Untergrund und vor allem hinsichtlich des Spektralbereichs unzweifelhaft überlegen. Es wird daher von der Beschaffungsmöglichkeit des für Prismengeräte erforderlichen Rohmaterials sowie der Entwicklung neuer Formen von Prismenspektrographen einerseits und von der Anzahl der verfügbaren Gitter andererseits abhängen, inwieweit die anpassungsfähigen Gitterspektrographen die bisher bevorzugten Prismeninstrumente verdrängen. Für Großspektrographen und direktmessende Spektrometer ist die Entscheidung bereits zugunsten des Gitters gefallen.

Literatur.

I. Prismengeräte.

[1] Gatterer, A. und J. Junkes: Recherche Spectroscopiche **1**, 73 (1940). — [2] Gössler, F.: Optik, 1. Bd. Heft 2, S. 1. — [3] Hammer, A.: Spectrochimica Acta **2**, 107 (1941). — [4] Hammer, A.: Spectrochimica Acta **2**, 365 (1944). — [5] Hansen, G.: Physik. Ztschr. **34**, 213 (1942). — [6] Hansen, G.: Optik **4**, 268 (1949). — [7] Rollwagen, W.: Optik **5**, 395 (1949). —

II. Gittergeräte.

[8] Dussourd, J. L.: Revue d'Optique **28**, No. 8/9, p. 494. — [9] Dussourd, J. L.: Les Spectrographes à Réseaux „Applied Research Laboraties" ARL de Detroit. — [10] Baird, W. S.: Proc. Sixth, Summer Conference on Spectroscopy p. 71, New-York, John Wiley and Sons, Inc. 1939. — [11] Jarrell, Richard F.: J.O.S.A., Vol. **32**, p. 668 (1942). — [12] Forrest, J. W., and H. W. Straat: J.O.S.A., Vol. **32**, p. 669 (1942). — [13] Gillieson, C. P.: Journal of Scientific Instruments and of Physics in Industry, Vol. **26**, Nb. 10, p. 335 (1949). — [14] Slavin, M.: Proc. Seventh Summer Conf. on Spectroscopy p. 51, New York, John Wiley and Sons Inc. 1940.

III. Gitter.

[15] Harrison, G. R.: Massachusetts Institute of Technologie. — [16] Babcock, H. D.: JOSA, Vol. **34**, Nb. 1, p. 1 (1944). — [17] Wood, R. W.: JOSA, Vol. **34**, Nb. 9, p. 509 (1944).

IV. Firmendruckschriften.

[18] ARL 1,5 m-Spectrograph. — [19] ARL Two-Meter-Spectrograph. — [20] ARL Production Controll Quantometer. — [21] ARL Industrial Research Quantometer. — [22] Baird, Grating Spectrographs. — [23] Bausch & Lomb, Spectrographic Equipment. — [24] Ch. Beaudouin, Grand Spectrograph Féry. — [25] Central Scientific Co. Grating Spectrograph. — [26] Fuess, Spectrographen und Zubehör. — [27] Gaertner Scientific Co., L 254 Large Two Lens Quartz Spectrograph. — [28] Hilger & Watts Ltd., Compact 3 Meter Grating Spectrograph. — [29] Jarrell-Ash-Company: Spectrographic Equipment. — [30] Jobin et Yvon: Spectrographe "Nouvelle Zelanthe" — [31] Lane-Wells: Twin-Grating-Spectrograph. — [32] Optica: Großer automatischer Littrow-Spektrograph Modell B 3. — [33] Societé Générale d'Optique: Spectrograph U V 30. — [34] Steinheil: Quarzspektrograph QK. — [35] Zeiss: UV-Spektrograph Q 12 (Mess 41-366-1). — [36] Zeiss: UV-Spektrograph Qu 24 (Mess 263 B III). — [37] Zeiss: Automatischer Littrow-Spektrograph QG 55 (Mess 41-368-1). — [38] Kodak: Materials for Spectrochemical Analysis.

Dr. W. Schuhknecht, St. Ingbert/Saar, Ensheimer Straße 36.

Die mikrogravimetrische Bestimmung des Kaliums als Tetraphenylborkalium.

Von

H. Flaschka.

(Eingegangen am 7. Mai 1952.)

Im Tetraphenylbor-Ion fanden Wittig u. Mitarb.[1] ein Fällungsmittel für Ammonium, Kalium, Rubidium und Cäsium, das zu Niederschlägen führt, die extrem schwer löslich sind. Auf dieser Basis haben Raff und Brotz[2] eine gravimetrische Makrobestimmung des Kaliums erarbeitet, die in bisher unerreicht einfacher Art die Abscheidung und Bestimmung des Kaliums neben Natrium, Lithium und den Erdalkalien gestattet. Die Methode ist einfach, ergibt rasch sichere Werte und zeichnet sich durch einen sehr günstigen Umrechnungsfaktor aus. Das Tetraphenylbor-Ion gestattet darüber hinaus noch einen empfindlichen Nachweis der genannten Alkalimetalle neben praktisch beliebigen Mengen Natrium und läßt sich auf konduktometrischer Basis zur maßanalytischen Bestimmung des Kaliums neben nicht zu großen Mengen von Natrium und Erdalkalien heranziehen[2].

Die Übertragung dieser Methode in den Mikromaßstab ließ erhoffen, auch hier eine fühlbare Lücke schließen zu können. Die ersten orientierenden Versuche zeigten aber, daß eine maßstäbliche Verkleinerung nicht ohne weiteres zum Ziele führt, da der Niederschlag des Kaliumtetraphenylbors einige Eigenschaften besitzt, die gerade für das mikrochemische Arbeiten hemmend sind.

a) Der Niederschlag haftet an der Wand.

b) Der Niederschlag neigt zum Kriechen.

c) Der Niederschlag ist in der Kälte gefällt schwer filtrierbar.

d) Der Niederschlag besteht aus sehr feinen Teilchen, die beim Waschen rasch angelöst werden.

Wie nähere Untersuchungen ergaben, lassen sich aber alle genannten Schwierigkeiten ohne besondere Umstände umgehen, so daß im Endergebnis eine Methodik resultiert, die alle bisherigen Verfahren an Einfachheit übertrifft.

a) und b) spielen keine Rolle mehr, wenn zum Arbeiten der Filterbecher nach Emich-Schwarz-Bergkampf verwendet wird. Dies ist leicht möglich, da ja im Zuge eines Analysenganges der Kaliumbestimmung immer ein Abrauchen der Ammoniumsalze vorangehen muß. Dann liegt das Kaliumsalz in fester Form vor und kann aus der Platinschale leicht mit wenigen Millimetern Wasser in den Filterbecher übergeführt werden.

c) Bei Fällung in der Kälte ist der Niederschlag äußerst fein und verstopft sehr bald das Filter, wodurch sich ungebührlich lange Filtrationszeiten ergeben. Fällt man dagegen in der Hitze, dann erhält man einen ziemlich groben Niederschlag, der leicht zu filtrieren ist. Eine wesentliche Verlängerung der Analyse wird hierdurch nicht bewirkt, da das Abkühlen der geringen Flüssigkeitsmenge auf Zimmertemperatur sehr rasch vonstatten geht. Die gröberen Teilchen gehen auch langsamer in Lösung, was für das Auswaschen von eminenter Bedeutung ist.

d) Raff und Brotz geben in ihrer Veröffentlichung (1. c. S. 245) als molare Löslichkeit an „mindestens eine Zehnerpotenz geringer als die von Silberchlorid". Die Bestimmung wurde so durchgeführt, daß an einer Verdünnungsreihe von Kaliumchloridlösung in parallelen Proben mit Silbernitrat und Tetraphenylbor-lithium gefällt wurde, bis keine sichtbare Trübung mehr entstand. Dies trat bei der Kaliumfällung um eine Zehnerpotenz später auf, als bei der Chloridfällung. (Die Konzentration der Silbernitratlösung ist nicht angegeben!) Danach ist wohl die Erfassungsgrenze (unter $4 \cdot 10^{-6}$ g Kalium in 100 ml) richtig bestimmt, der Schluß auf die molare Löslichkeit ist aber nicht zulässig. Letztere bezieht sich ja definitionsgemäß auf das System Salz — Wasser, also *ohne* Überschuß an Fällungsmittel.

Welche Rolle dies spielt zeigt die Tatsache, daß man beim Versetzen einiger Milliliter Wasser, das an Kalium-tetraphenyl-bor gesättigt ist, mit Fällungsmittel eine recht kräftige Trübung erhält.

Für Verluste beim Waschen analytischer Niederschläge ist nicht nur die Löslichkeit allein maßgebend, sondern vor allem auch die Schnelligkeit, mit der ein Niederschlag in Lösung geht. Hierfür ist neben der Temperatur in erster Linie Größe und Form der Teilchen bestimmend. Das Kalium-tetraphenyl-bor ist äußerst fein kristallin, besonders dann,

wenn es in der Kälte gefällt wird, und damit gegen Waschen sehr empfindlich.

Diese Belange spielen naturgemäß bei mikrochemischem Arbeiten eine besonders große Rolle, weshalb auch erklärlich wird, daß anfangs, als mit reinem Wasser gewaschen wurde, Unterwerte bis zu 15% erhalten wurden. Wenngleich der von Raff und Brotz angegebene Wert der Löslichkeit etwas zu gering ist, so handelt es sich doch um eine so extreme Schwerlöslichkeit, daß in Gegenwart eines Überschusses an Fällungsmittel die Abscheidung des Kaliums selbst in geringsten Mengen und starker Verdünnung praktisch vollständig ist. Verwendet man zum Waschen Wasser, das mit Tetraphenylbor-kalium gesättigt ist, dann erhält man sehr gute Analysenwerte.

Unter Berücksichtigung des bisher Gesagten ergibt sich nachstehende Methodik:

Reagenzien.

a) Fällungsmittel: Tetraphenyl-bor-natrium p.a. (Fa. Heyl & Co., Hildesheim) 3%ig in Wasser, nötigenfalls filtriert. Über einen Zeitraum von etwa 2 Wochen blieb die Lösung unverändert. 1 ml dieser angenähert 0,1 m Lösung entspricht etwa 3 mg Kalium.

b) Waschflüssigkeit. Schwach essigsaures, mit Tetraphenyl-bor-kalium gesättigtes Wasser. Man löst eine Spatelspitze voll Kaliumchlorid in wenigen Millilitern Wasser und versetzt mit etwa 5 ml Fällungsmittel. Der Niederschlag wird abfiltriert und gut ausgewaschen (Wasser). Dann löst man ihn mit möglichst wenig Aceton vom Filter und gießt die acetonige Lösung in 100 ml Wasser. Es muß hierbei eine kräftige Trübung entstehen, andernfalls war zu wenig Niederschlag eingebracht. Die trübe Flüssigkeit wird durch einen Makro-A_2-Tiegel filtriert. Das klare (!!) Filtrat wird mit 1 ml 3%iger Essigsäure versetzt und dient als Waschflüssigkeit. Der Tiegelinhalt wird zur Bereitung weiterer Waschflüssigkeit verwahrt.

c) 3%ige Essigsäure.

Arbeitsvorschrift.

Die schwach essigsaure Probelösung wird im Filterbecher auf etwa 70° C erwärmt und unter Umschütteln tropfenweise mit 3%iger wäßriger Tetraphenylbor-natrium-Lösung versetzt. Ein ausreichender Überschuß an Fällungsmittel soll vorhanden sein* (1½—2fach). Nun läßt man abkühlen, was durch Aufstellen des Filterbechers auf einen Metallblock beschleunigt werden kann. Wenn Zimmertemperatur erreicht ist, wird der Becher gekippt, auf die Saugflasche gesetzt und abgesaugt. Wenn alle Flüssigkeit abfiltriert ist**, wäscht man 3mal mit je etwa 2 ml Waschflüssigkeit und zuletzt mit 2mal je etwa 0,5 ml destilliertem Wasser. Anschließend wird bei 120° C zur Gewichtskonstanz (20 min) getrocknet und nach Abkühlen gewogen. ($\log F = 0{,}03787 - 1$.)

An Kaliumsalzlösungen bekannten Gehaltes wurden mit dieser Vorschrift die in nachstehender Tabelle niedergelegten Werte erhalten.

* Liegen größere Mengen Kalium vor, so daß die Zunahme der Trübung bzw. deren Konstantbleiben beim Eintropfen des Fällungsmittels nicht mehr beobachtet werden kann, dann empfiehlt es sich, in den ersten Tropfen des Filtrates auf Vollständigkeit der Fällung zu prüfen.

** Auf restloses Absaugen ist unbedingt zu achten, andernfalls aus dem gesättigten Waschwasser eine Fällung erzeugt würde (vgl. oben).

Tabelle 1.

Mikrogramm Kalium		Differenz		Mikrogramm Kalium		Differenz	
Gegeben	Gefunden	in μg	in Prozent	Gegeben	Gefunden	in μg	in Prozent
39,1	38,9	—0,2	—0,51	391	388	— 3	—0,77
97,2	98,3	1,1	1,24		390	— 1	—0,26
193	188	—5	—2,60		391	0	0,00
	192	—1	—0,52	536	539	4	0,75
196	197	1	0,51	638	643	5	0,78
	196	0	0,00	652	651	— 1	—0,15
229	228	—1	—0,44	673	677	4	0,58
235	238	3	1,25		673	0	0,00
386	397	11	2,85	708	713	5	0,71
	388	2	0,52	782	774	—10	—1,28
391	392	1	0,26	965	960	— 5	—0,52
	394	3	0,77				

Man hat, wie die Tabelle zeigt, mit Fehlern von nur wenigen Mikrogrammen zu rechnen und bleibt beim Mittel aus einer Doppelbestimmung nahezu sicher unter einem Fehler von 1%. Liegt der Filterbecher schon gewogen vor, dann ist die Gesamtdauer einer Bestimmung ca. 2 Std.

Die Verhältnisse bei der Fällung von Kalium neben Natrium und den Erdalkalien sowie die hierbei möglichen Grenzkonzentrationen wurden nicht näher untersucht, da nicht zu erwarten ist, hier andere Ergebnisse als bei der Makroarbeit zu erhalten. Die Möglichkeit, größere Mengen Erdalkalien sowie einen großen Teil von Schwermetallsalzen mit Äthylendiamintetraessigsäure zu maskieren und so das Kalium ohne vorherige Trennungsoperationen zu bestimmen, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen. Auch eine maßanalytische Bestimmung befindet sich in Ausarbeitung.

Herr Prof. Dr. G. Wittig (Tübingen) und Herr Dr. P. Raff haben die Arbeit durch eine anregende Korrespondenz gefördert. Die Durchführung der ersten Untersuchungen ermöglichte mir Herr Prof. Wittig durch Überlassung von Reagens. Weitere Mengen desselben hat mir die Herstellerfirma Heyl & Co., Hildesheim, in großzügigster Weise zur Verfügung gestellt. Allen Genannten sei für die Förderung der Arbeit der herzlichste Dank ausgesprochen.

Zusammenfassung.

Die von Raff und Brotz ausgearbeitete Bestimmung des Kaliums mit Tetraphenylbor-Ion wird als Mikromethode beschrieben. Kaliummengen von 40—1000 Mikrogramm werden auf wenige Mikrogramm genau erhalten. Die Bestimmung ist rasch und einfach durchzuführen und gibt gute Resultate

Literatur.

[1] Wittig, G., u. P. Raff: Liebigs Ann. **573**, 195 (1950). — [3] Raff, P., u. W. Brotz: diese Z. **133**, 241 (1951).

Dr. H. Flaschka, Graz, Schillerplatz 9.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz
(Vorstand: Prof. Dr. A. Musil).

Über die analytische Verwendung von Trithiokohlensäure[1].

3. Die Bestimmung des Molybdäns.

Von
E. Gagliardi und W. Pilz.

(Eingegangen am 15. April 1952.)

a) Die Bestimmung des Molybdäns mit Schwefelwasserstoff.

Die Fällung des Molybdäns als Sulfid mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung bereitet Schwierigkeiten und man findet in der Literatur recht unterschiedliche Vorschläge zur Durchführung der Bestimmung. Nach Meinung mancher Autoren[2, 3, 9] ist die Fällung nur dann quantitativ, wenn man unter Zuhilfenahme einer Druckflasche arbeitet. Nach anderen Autoren[6, 10, 12] ergeben sich aber auch ohne Druckflasche in schwach schwefel-, salz- oder salpetersaurer Lösung brauchbare Resultate, wenn man in die Lösung einen kräftigen H_2S-Strom einleitet. Ein kleiner Molybdänrest bleibt dabei allerdings in Lösung. Man soll ihn durch nochmaliges Einleiten von Schwefelwasserstoff zur Abscheidung bringen, evtl. nachdem man das Filtrat zunächst mit Ammoniumpersulfat oxydiert hat[6]. Um eine Reduktion des Molybdäns zu vermeiden, soll das Einleiten des Schwefelwasserstoffs in der Kälte erfolgen[6, 12]. Wesentlich ist, daß die Säurekonzentration gewisse Höchstwerte nicht überschreiten darf. Nach Straumanis und Ogrinš[12] soll die Analysenlösung in bezug auf Säure (HNO_3, HCl oder H_2SO_4) höchstens 0,02—0,1 n sein. Die Molybdänkonzentration soll nicht größer als 30 mg MoO_3/100 ml Lösung sein. Štěrba-Böhm und Vostřebal[8] vermeiden die Mineralsäure und schlagen die Fällung aus ameisensaurer Lösung vor. Nach Feigl[11] läßt sich eine quantitative MoS_3-Fällung durch Zusatz einer Jod-Jodkaliumlösung zur Molybdänlösung vor dem Durchleiten des Schwefelwasserstoffs erzielen. H. und W. Biltz[4] sowie Hartmann[5] ziehen die Fällung aus der Sulfomolybdatlösung mit Säure der Fällung mit H_2S vor.

b) Die Bestimmung von Molybdän mit Trithiokohlensäure (T. T.).

Zur Fällung von Molybdän ist das Reagens nur dann geeignet, wenn es in 10 ml mindestens 60 mg Schwefel enthält. Die Säurekonzentration ist hierbei in wesentlich weiteren Grenzen zu variieren, als bei Verwendung von Schwefelwasserstoff. Eine Reduktion zu niedrigen Wertigkeitsstufen des Molybdäns konnte — vorausgesetzt, daß die Lösung zu Beginn der Fällung

nur 6-wertiges Mo enthielt — in keinem Fall beobachtet werden. Die Abscheidung ist in einer Operation mit Sicherheit quantitativ. Das erhaltene Molybdänsulfid ist in allen Fällen auf Papier leicht filtrierbar; Filtertiegel können nur dann angewendet werden, wenn das Sulfid aus 1,5 bis 1,9 n schwefelsaurer Lösung gefällt wurde und wenn die Molybdänsulfidmenge 150 mg nicht wesentlich übersteigt.

Zur Bestimmung eignet sich die von uns angegebene maßanalytische Methode. Man verascht den MoS_3-Niederschlag naß, erhitzt 2—3 Std im elektrischen Ofen auf 500—550°, löst den grauen Tiegelinhalt in etwa n Natronlauge, säuert die Lösung mit Schwefelsäure an und titriert nach Reduktion mit Permanganat[13]. Das Verfahren gibt gute Resultate. Dagegen kann die gravimetrische Bestimmung als MoO_3 nicht empfohlen werden. Auch nach 10stündiger Glühdauer bei 500—550° wurden Überwerte bis zu 1,5% erhalten. Das zur Auswaage gelangende MoO_3 war in allen Fällen grau gefärbt und enthielt noch Schwefel. Eine Behandlung mit Ammoniumnitrat führte nicht befriedigend zum Ziel. Glühen bei 600° liefert zwar schwefelfreies MoO_3, jedoch treten bei dieser Temperatur stets schon merkliche Verluste durch Sublimation ein. Zum Vergleich mit H_2S gefälltes Molybdänsulfid konnte von uns auch nicht restlos in MoO_3 übergeführt werden.

Fällungen aus alkalischer Lösung wurden ebenfalls durchgeführt. Dabei ist die Konzentration der Säure noch leichter einzustellen, als bei der Fällung aus saurer Lösung; das anfallende Molybdänsulfid ist jedoch schleimig und läßt sich nur schwer filtrieren, eine Beobachtung, die auch bei der Fällung mit Thioacetamid gemacht wurde[14]. Die Fällung aus alkalischem Medium hat aber, wie bekannt, für die praktische Analyse weniger Bedeutung als die Fällung aus saurer Lösung.

Während die Konzentration der Reaktionslösung an Schwefelsäure bei der Fällung mit H_2S 0,02 bis 0,1 n nicht überschreiten darf (siehe oben), liegt das Optimum der Schwefelsäurekonzentration bei Verwendung von T. T. bei 0,6 bis 2,0 n. Eine Variation innerhalb dieser Grenzen hat wohl einen Einfluß auf die morphologische Beschaffenheit des Niederschlages, nicht aber auf die Vollständigkeit der Ausfällung.

Bei Verwendung von Salzsäure an Stelle von Schwefelsäure wurde das Optimum der Konzentration bei 0,5—1,3 n festgestellt, während aus salpetersaurer Lösung keine befriedigende Resultate erhalten werden konnten.

Je höher die Säurekonzentration ist, desto feiner kristallin fällt das Sulfid. So kann aus 1,5 n schwefelsaurer Lösung erhaltenes Sulfid nur auf Blaubandfilter oder auf Filtertiegel A2 filtriert werden. Bei Verwendung von Weißband- oder Schwarzbandfiltern erhält man trübe Filtrate, die feinkörniges MoS_3 enthalten.

Experimentelles.

Bereitung der Lösungen.

Ammoniummolybdatlösung. Ammoniummolybdat p. A. Merck wurde durch mehrstündiges vorsichtiges Glühen bei 500° in MoO_3 übergeführt. Dieses wurde gewogen, in verd. Ammoniak gelöst und mit Wasser auf bekanntes Volumen gebracht. Die Titerbestimmung dieser Lösung erfolgte durch Fällung und Auswaage von Molybdänoxinat. Zur Kontrolle wurde ein gemessenes Volum der Titerlösung am Wasserbad zur Trockene verdampft und der Rückstand bei 500° zu MoO_3 verglüht, das zur Auswaage gelangte. Außerdem wurde der Gehalt der Lösung maßanalytisch festgestellt. Es ergaben sich gut übereinstimmende Werte. 10 ml Lösung enthielten 51,0 mg Mo.

Als *Fällungsmittel* diente eine aus analysenreinen Reagenzien hergestellte Lösung von Natriumtrithiocarbonat (T. T. Na) der „Kennzahl" KZ = 1,0/60*. Der alkalischen Reaktion des Fällungsmittels wegen wurde die verwendete Mineralsäure jeweils auf das Reagens abgestimmt. Wir stellten fest, wieviel Milliliter Säure von der zur Fällung notwendigen Menge T. T.-Lösung verbraucht werden (Titration mit der zu verwendenden Säure als Titriermittel gegen Phenolphthalein). Die so ermittelte Säuremenge fügten wir zusätzlich zur Reaktionslösung. Zur Bestimmung der Säurekonzentration in der Fällungslösung wurde ein Teil des Filtrates (ohne Waschwasser) mit Natronlauge gegen Methylorange titriert. Zur Fällung diente jeweils ein aus der Kennzahl berechneter 10facher Überschuß des Fällungsmittels.

Fällung aus schwefelsaurer Lösung.

Zunächst erfolgten Versuche zur Feststellung der Fällungsbedingungen: Eine bekannte Menge Molybdatlösung wurde auf 100 ml verdünnt und die berechnete Menge an Schwefelsäure, das ist die Menge, die zur Neutralisation des Fällungsmittels nötig ist, zusätzlich jener, die zum Ansäuern der Lösung dient, zugesetzt. Zur Verwendung gelangte 1 : 1 verdünnte Schwefelsäure; 100 ml T. T. Na-Lösung verbrauchten zur Neutralisation 8 ml Säure. Der größte Teil des Fällungsmittels wurde in der Kälte zur angesäuerten Mo-Lösung gefügt. Die Lösung färbt sich hierbei tief schwarzrot, ohne daß ein Niederschlag entsteht. Unter kräftigem Rühren wird sodann zum Sieden erhitzt (mech. Rührwerk). Erst bei etwa 60° beginnt sich die vorher klare Flüssigkeit zu trüben. Ein flockiger Niederschlag bildet sich erst zwischen 60 und 80° aus. Nach kurzem Aufkochen läßt man, ohne das Rühren zu unterbrechen, auf etwa 60° abkühlen, fügt den Rest des Fällungsmittels hinzu und erwärmt

* Die „Kennzahl" bedeutet, daß die Lösung 1,0 normal alkalisch ist und in 10 ml 60 mg zur Fällung von Metallsulfid verwendbaren Schwefel enthält. Nähere Angaben dazu vgl. [18].

nochmals kurz zum Sieden; dann entfernt man Rührer und Thermometer, spült beides ab und kann sofort filtrieren.

Im Verlaufe der Versuchsreihe wurde festgestellt, welche Filterart sich am besten eignet, wobei wir jeweils das Filter verwendeten, das bei klarem Filtrat die größte Durchlaufgeschwindigkeit gewährleistet. Vor dem Auswaschen des Niederschlages entnahmen wir einen aliquoten Teil des Filtrates und titrierten mit Natronlauge gegen Methylorange. In den Rest des Filtrates wurde nach Zusatz von einigen Körnchen Ammoniumpersulfat ein kräftiger H_2S-Strom eingeleitet. Auf diese Weise konnte die Abwesenheit von Mo konstatiert werden. Es zeigte sich, daß in farblosen und klaren Filtraten zumeist kein Mo mehr nachzuweisen war.

Ist die Reaktionslösung an H_2SO_4 stärker als 2,0 n, so ist das Filtrat auch bei Verwendung eines Blaubandfilters trüb infolge Auftretens von kolloidalem MoS_3 (Tab. 1).

Tabelle 1. *Fällung von Mo aus schwefelsaurer Lösung mit T.T.Na.*

Mo mg	Fäll. Vol. ml	T. T. Na ml	Filtrat			Filter*	
			Farbe	H_2S-Probe	n	Tiegel	Papier
98	100	60	—	—	1,0	—	WB
120	100	80	—	+	1,0	—	WB
120	120	80	—	—	1,6	A2	BB
170	200	100	trüb	+	2,1	A2	BB
210	250	120	—	—	2,0	A2	BB
170	200	100	—	—	0,7	—	SB
120	120	80	—	—	0,6	—	SB
120	120	80	braun	+	0,5	—	SB
98	100	60	—	—	0,9	—	WB
120	100	200	—	+	1,0	—	WB

* ... WB = Weißband, SB = Schwarzband, BB = Blaubandfilter von Schleicher und Schüll.

Fällung aus salzsaurer Lösung.

Bei Fällung aus salzsaurer Lösung erzielten wir ähnliche Resultate, so daß auf ihre Wiedergabe verzichtet werden kann. Die zulässigen Konzentrationen an HCl waren 0,5—1,3 n.

In bezug auf den Einfluß der Mo-Konzentration auf die Fällungsbedingungen wurde festgestellt, daß Lösungen, die in 100 ml mehr als 100 mg Mo enthalten, nicht mehr quantitativ gefällt werden können. Es zeigte sich, daß bei Anwendung eines großen Überschusses an Fällungsmittel wohl farblose und klare Filtrate erhalten werden, die sich aber bei nachfolgendem Behandeln mit H_2S braun färben. Für praktische Analysen muß man daher pro Milligramm mindestens 1 ml Fällungsvolum setzen.

Aus salpetersaurer Lösung konnten keine farblosen Filtrate erhalten werden: Reaktionslösungen, die schwächer als 0,7 salpetersauer waren,

zeigten stets Braunfärbung. War die HNO_3-Konzentration größer als 0,7 n, war das Filtrat durch durchlaufendes MoS_3 trüb.

Zur gravimetrischen Bestimmung wurde das MoS_3 auf einen Filtertiegel A2 filtriert und zuerst mit heißem Wasser, das 1% H_2SO_4 enthielt, zum Schluß mit reinem Wasser gut gewaschen. Nach 1stündigem Trocknen bei 110° wurde der Tiegel in einen elektrischen Ofen gestellt und während 3 Std bei 500—550° geglüht. Das zur Auswaage gelangende MoO_3 war grau und zeigte in manchen Fällen etwa 1 mm lange dunkelbraune Kristallnadeln. Die Resultate fielen um 0,5—1,5% zu hoch aus. In dem geglühten Produkt war Schwefel enthalten. Die gelegentlich erscheinenden braunen Nadeln lösten sich in n Natronlauge erst nach 5—10 min langem Kochen, während das weiße MoO_3 darin fast augenblicklich gelöst wird. Wenn das Glühen bei 500—550° über 10 Std ausgedehnt wurde, zeigten sich noch dieselben Überwerte. Auch Zusätze von NH_4NO_3 und HgO änderten nichts an diesem Sachverhalt.

Bei 550—600° begann MoO_3 merklich zu sublimieren. Die Auswaagen waren stets, je nach der Glühzeit, um 1—8% zu niedrig. Daß es sich um einen Verlust durch Sublimation handelt, konnte festgestellt werden, indem man das so erhaltene MoO_3 in etwa n Natronlauge löste und maßanalytisch bestimmte. Die erzielten Unterwerte lagen in derselben Größenordnung.

Daraus geht hervor, daß beim Glühen auf 550—600° wohl reines MoO_3 entsteht, das in Natronlauge fast augenblicklich löslich ist, daß sich jedoch Verluste durch Sublimation einstellen. Diese Befunde stehen im Einklang mit den Ergebnissen, die Straumanis und Ogrinš[12] erhalten haben. Diese beiden Forscher bekamen jedoch aus mit H_2S gefälltem MoS_3 bei 500° quantitativ formelreines MoO_3, was mit unseren oben angeführten Untersuchungen in Widerspruch steht. Wir führten deshalb mehrere H_2S-Fällungen nach den Fällungsvorschriften der beiden Autoren durch und verglühten das Sulfid bei 500° zu MoO_3. Es ergaben sich Überwerte derselben Größenordnung wie bei der Fällung mit T. T. Na.

Aus diesem Grunde bestimmten wir das Molybdän nach der von uns angegebenen Methode maßanalytisch. Die hierbei anfallenden Resultate waren befriedigend und zeigten eine Genauigkeit von 0,4% (Tab. 2).

Arbeitsvorschrift.

Die zu untersuchende Lösung, die alles Molybdän in der 6wertigen Form enthalten muß, wird mit Wasser soweit verdünnt, daß auf 1 mg Mo mindestens 1 ml Lösungsmittel kommt. Die Probe wird bis zu den oben angegebenen Grenzen mit Schwefel- oder Salzsäure versetzt, wobei auf die alkalische Reaktion des Fällungsmittels Bedacht genommen werden muß. Sodann wird mit einem Überschuß an Reagens gefällt, wobei man den größeren Teil davon (etwa ¾) in der Kälte zugibt. Nun erwärmt man unter beständigem Rühren zum Sieden und beläßt etwa 1 min

bei dieser Temperatur. Eine Ausflockung von MoS_3 findet erst zwischen 60 und 80° statt. Nach dem Abkühlen auf etwa 60° fügt man den Rest des Fällungsmittels zur Reaktionslösung und bringt nochmals kurz zum Sieden. Dann kann sofort filtriert werden. Der Filter wird samt Niederschlag in einem Porzellantiegel vorsichtig naß verascht und 2—3 Std im elektrischen Ofen bei 500—550° belassen. Nach dem Abkühlen wird der Tiegelinhalt in etwa n Natronlauge heiß gelöst, wozu bis zur völligen Auflösung 5—10 min notwendig sind. Dann säuert man die erhaltene Mo-Lösung mit H_2SO_4 an und bestimmt das Mo maßanalytisch.

Tabelle 2. *Beleganalysen: Mo als MoS_3 mit T.T.Na gefällt.*

gegeb. Mo mg	gef. Mo mg	Fehler %	Fehler mg
136,5	136,8	+ 0,23	+ 0,3
49,6	49,8	+ 0,60	+ 0,2
149,6	149,4	— 0,13	— 0,2
80,2	79,9	— 0,30	— 0,3
207,2	206,5	— 0,31	— 0,6
149,8	150,5	+ 0,47	+ 0,7
150,5	150,5	0,00	0,0

c) Fällung von Molybdän mit Na_2S-Lösung.

Anläßlich verschiedener Diskussionen wurde die Vermutung ausgesprochen, daß die Molybdänfällung mit T. T. ähnlich der mit Na_2S ablaufe. Um dies zu prüfen, wurde eine Na_2S-Lösung hergestellt, die dieselbe Kennzahl hatte, wie die zur Mo-Fällung verwendete T. T. Na-Lösung. Die Arbeitsbedingungen waren dieselben. Dabei stellte sich heraus, daß die Fällungen nicht quantitativ verliefen: die Filtrate waren meist gefärbt und zeigten mit H_2S stets Nachfällungen.

Fügt man zur angesäuerten Mo-Lösung Na_2S-Lösung, entsteht schon in der Kälte ein Niederschlag, entgegen dem Verhalten von T. T. Außerdem tritt schon bei Zimmertemperatur mehr oder minder starke S-Abscheidung ein. Das so erhaltene Sulfid ist wesentlich schwerer filtrierbar als das mit T. T. Na-Lösung gefällte. Arbeitet man mit Na_2S unter den gleichen Bedingungen wie mit T. T. Na, erhält man Unterwerte von 2—5%.

Zusammenfassung.

Es wird die Fällung des Molybdäns mit Natriumtrithiocarbonat beschrieben. Dabei ergeben sich folgende Vorteile gegenüber der H_2S-Fällung: 1. kürzere Zeitdauer der Fällung, 2. Wegfall der Druckflasche, 3. sicher quantitative Abscheidung des Sulfides bei einmaliger Fällung, keine Blaufärbung des Filtrates durch Reduktion, 4. größere Variationsbreite der Säurekonzentration.

Die Niederschläge sind sämtlich leicht filtrier- und auswaschbar. Das erhaltene Molybdän wird am besten maßanalytisch bestimmt.

Das Fällungsmittel T. T. Na wird mit Na_2S verglichen, es zeigen sich deutliche Unterschiede.

Literatur.

[1] 1. Mitteilung: Gagliardi, E., u. W. Pilz: Mh. Chem. **83**, 54 (1952). 2. Mitteilung: Pilz, W.: Mh. Chem. **83**, 471 (1952). — [2] Treadwell, F. P., u. W. D. Treadwell: Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie, 10. Aufl., II. Bd., S. 244 (1922). — Treadwell, F. P., and W. T. Hall: Analytic. Chemistry, II, S. 274, 275 (1935). — [3] Berl-Lunge: Chemisch technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., II, Teil 2, S. 1458 (1932). — [4] Biltz, H., u. W. Biltz: Ausführung quantitativer Analysen, S. 313 (1930). — [5] Hartmann, W.: diese Z. **67**, 152 (1925/26). — [6] Hillebrand, W. F., and G. E. F. Lundell: Applied inorganic Analysis, S. 246, 255 (1929). — [7] Bauer, O., u. E. Deiss: Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl. 2. Aufl., S. 283 (1922). — [8] Štěrba-Böhm, J., u. J. Vostřebal: Z. anorg. u. allg. Chem. **110**, 81 (1920); vgl. diese Z. **62**, 64 (1923). — [9] Moser, L., u. M. Behr: Z. anorg. u. allg. Chem. **134**, 49, 67 (1924); vgl. diese Z. **65**, 186 (1924/25). — [10] Werz, W.: diese Z. **100**, 241 (1935). — [11] Feigl, F.: diese Z. **65**, 42 (1924/25); vgl. auch Porter, L. E.: Ind. Eng. Chem. Analyt. Edit. **6**, 138 (1934); vgl. diese Z. **104**, 124 (1936). — [12] Straumanis, M., u. Br. Ogrinš: diese Z. **117**, 30 (1939). — [13] Gagliardi, E., u. W. Pilz: Mh. Chem. **82**, 1012 (1951). — [14] Flaschka, H., and H. Jakobljevich: Analyt. Chim. Acta **4**, 356 (1950); vgl. diese Z. **132**, 282 (1951).

Dr. E. Gagliardi, Institut für anorg. u. analyt. Chemie der Universität Graz, Universitätsplatz 1.

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der Technischen Universität in Budapest.

Die Stabilisierung der Ascorbinsäuremaßlösung.

Von

Ladislau Erdey und Andreas Bodor.

Mit 8 Textabbildungen.

(Eingegangen am 27. März 1952.)

In einer Reihe von Mitteilungen[1] berichteten wir über die maßanalytische Bestimmung reduzierbarer Stoffe mit Ascorbinsäure-Lösungen als Maßflüssigkeit. Für die praktische Anwendbarkeit der Verfahren ist es entscheidend, ob es gelingt, die Maßflüssigkeit genügend titerbeständig zu machen. H. Flaschka und H. Zavagyl[2] erreichten eine weitgehende Stabilisierung der Ascorbinsäurelösung durch Zugabe von Rhodanid. Wir führten schon vor Erscheinen der Arbeit von Flaschka und Zavagyl eingehende Untersuchungen über die Veränderlichkeit des Wirkungswertes und über die Stabilisierung der Ascorbinsäurelösungen aus. Über die Ergebnisse dieser Versuche soll im folgenden berichtet werden.

Die Änderung des Wirkungswertes der Ascorbinsäuremaßlösung mit der Zeit hängt von mehreren Umständen ab. Einen sehr wesentlichen Einfluß hat die Reinheit des zur Lösung verwendeten Wassers. Abb. 1 zeigt die Änderungen des Wirkungswertes von 0,1 n Ascorbinsäurelösungen, wenn das zur Lösung verwendete destillierte Wasser in verzinntem

Destillierapparat aus Kupfer, oder wenn es in einem Glasdestillierapparat hergestellt wurde. Die geprüften Maßlösungen wurden in gut verschlossenen und mit Glasstopfen versehenen Flaschen bei Zimmertemperatur vor Licht geschützt aufbewahrt.

Der Faktor der Lösung, deren Lösungswasser im Glasapparat destilliert war, nahm um 20% weniger ab als der Faktor jener Lösung, zu welcher man in Metalleinrichtung destilliertes Wasser gebraucht hatte. Dieses Wasser enthält wesentlich mehr Metallspuren als das in Glasapparatur hergestellte Wasser. Bewahrt man die Ascorbinsäurelösung unter Luftausschluß in einer Winklerschen-Bürette (Abb. 2) in CO_2 Atmosphäre auf, so schaltet man die katalytische Luftoxydation aus, welche durch Metallspuren (besonders Kupferspuren) induziert wird.

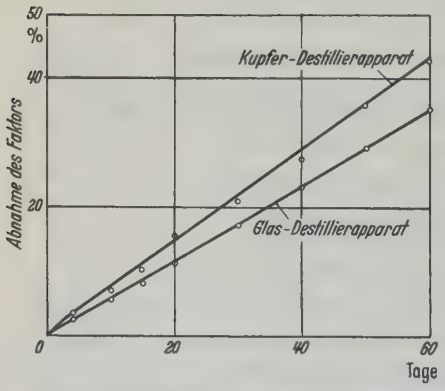


Abb. 1. Einfluß der Reinheit des Lösungswassers auf die Titerbeständigkeit der Ascorbinsäurelösung.

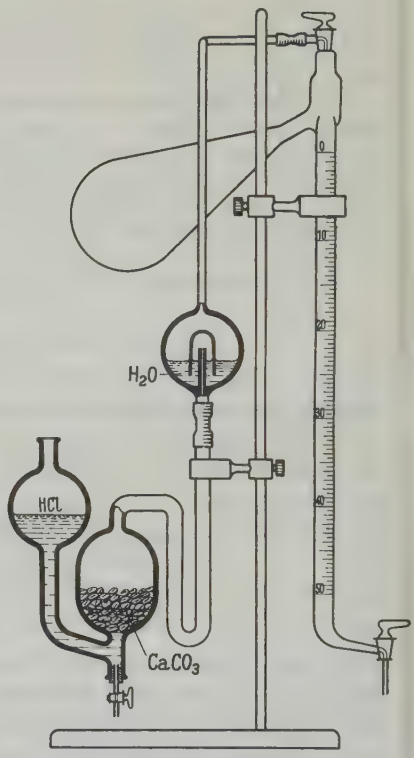


Abb. 2. Winklersche Bürette.

Abb. 3 zeigt den Lufteinfluß auf die Titerbeständigkeit von 0,1 n Ascorbinsäurelösungen. Man erkennt, daß die in CO_2-Atmosphäre aufbewahrte Maßlösung kaum an Wirkungswert verliert, während die in einer gewöhnlichen Glasstöpselflasche aufbewahrte Lösung rasch weniger wirksam wird.

Die Verringerung des Wirkungswertes ist also in erster Linie auf die Oxydation durch den Luftsauerstoff zurückzuführen. Da aber eine geringe Titerabnahme auch in der luftdicht aufbewahrten Maßlösung erfolgt, ist es klar, daß außer der Luftoxydation auch noch ein anderer Faktor die Änderung der Wirkungskraft beeinflußt.

Von den Metall-Ionen, die die Luftoxydation katalysieren, untersuchten wir in erster Linie den Einfluß der katalytisch besonders wirksamen Cu(II)-Ionen. Wir versetzten eine 0,1 n Ascorbinsäurelösung mit 1 mg Cu^{++}/Liter und bewahrten die Lösung in einer mit Glasstöpsel versehenen Flasche auf. Die erhaltenen Werte zeigen, daß der Kupfergehalt die Zersetzung der Maßlösung in hohem Maße fördert (Abb. 4).

Zur Stabilisierung von Ascorbinsäurelösungen empfahl J. JÄGER[3] äthylendiamintetraessigsaures Natrium (Trilon B, Komplexon III), welches mit den in der Lösung anwesenden Metallspuren wenig dissozierte Komplexe bildet, und dadurch die katalytische Wirkung der Metallspuren beseitigt. Eine 0,5 g Trilon B/Liter enthaltende 0,1 n Ascorbinsäuremaßlösung zersetzt sich viel weniger als eine solche, zu welcher das Wasser im Destillierapparat aus Glas hergestellt wurde (Abb. 5). Die stabilisierende Wirkung des äthylendiamintetraessigsauren Natriums hängt von seiner Konzentration, von den Verunreinigungen des Wassers und von der Konzentration der Ascorbinsäure ab. Abb. 6 zeigt die Abhängigkeit der Änderung des Wirkungswertes von der Trilon B-Konzentration. Aus der Abbildung ist zu entnehmen, daß die Kurven durch einen Tiefpunkt gehen; es ist also zweckmäßig, eine dem Minimum entsprechende Trilon B-Konzentration (0,5—0,05 g/l) anzuwenden. Größere Mengen von Trilon B (z. B. 5 g) beschleunigen die Zersetzung der Maßlösung.

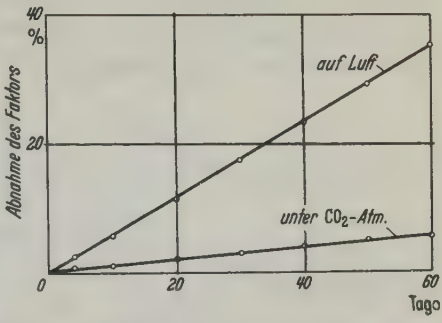


Abb. 3. Lufteinfluß auf die Titerbeständigkeit der Ascorbinsäurelösung.

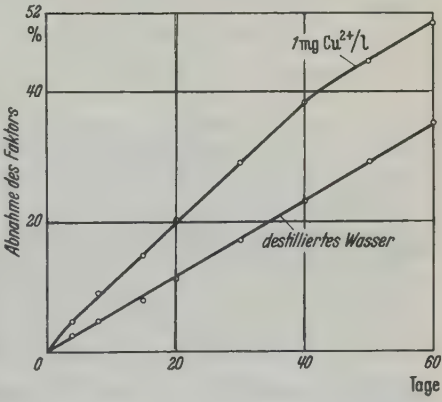


Abb. 4. Einfluß von Kupferspuren auf die Titerbeständigkeit der Ascorbinsäurelösung.

Wir untersuchten auch die Stabilisationsmöglichkeit einer 0,01 n Ascorbinsäurelösung. Der Wirkungswert einer unstabilisierten Lösung nimmt in 60 Tagen um 95% ab; fügt man aber 0,05 g Trilon B/Liter zur Lösung, so beträgt die Titerabnahme nur mehr 15%.

Der Wirkungswert einer bei Zimmertemperatur aufbewahrten stabilisierten Maßlösung nimmt — wenn auch nur in sehr geringem Maße — ab.

Es ist also anzunehmen, daß neben der katalytischen Oxydation auch andere Faktoren die Konzentrationsänderungen der Ascorbinsäurelösung bedingen. In der Literatur besteht keine Einigkeit in der Frage der bakteriologischen Zersetzung der Ascorbinsäurelösung[4]. Um diese Frage zu klären, hielten wir die stabilisierte Maßlösung auf 0° C. Abb. 7 zeigt die Faktorabnahmen der stabilisierten und bei Zimmertemperatur aufbewahrten, der stabilisierten und bei 0° C aufbewahrten, der unstabili-

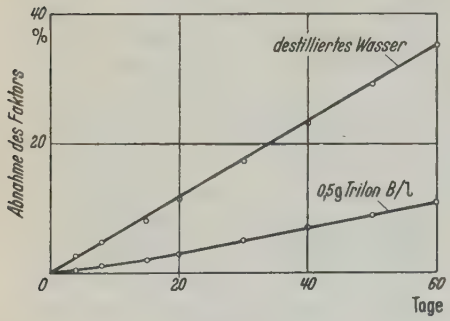


Abb. 5.

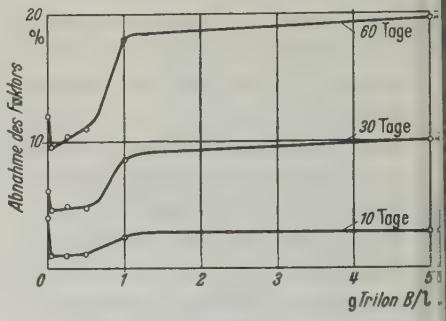


Abb. 6.

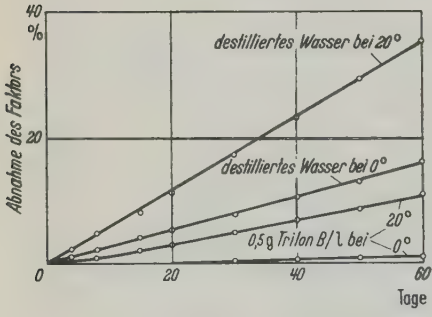


Abb. 7.

Abb. 5. Stabilisierung der Ascorbinsäurelösung durch Trilon B.

Abb. 6. Einfluß der Trilon B-Konzentration auf die Titerbeständigkeit der Ascorbinsäurelösung.

Abb. 7. Einfluß der Temperatur auf die Titerbeständigkeit der Ascorbinsäurelösung.

sierten und bei Zimmertemperatur aufbewahrten, und endlich der unstabilisierten und bei 0° C aufbewahrten Maßlösungen. Es ist zu sehen, daß die Wirkungskraft der mit Trilon B stabilisierten und bei 0° C aufbewahrten Lösung 20 Tage hindurch unverändert bleibt und auch nach 60 Tagen um nicht mehr als 1% abnimmt. Bewahrt man die Lösung ohne Trilon B im Kühlschrank auf, so ist diese Änderung wesentlich größer. Vergleicht man diese mit den zwei anderen Lösungen, welche nicht kalt gehalten wurden, so steht fest, daß bei der Zersetzung der Ascorbinsäure wenigstens zwei Faktoren eine Rolle spielen; nämlich die katalytische Wirkung der Metallspuren, die mit Trilon B beseitigt werden kann, und wahrscheinlich die Einwirkung von Bakterien, die durch Aufbewahren bei niedriger Temperatur zu vermindern ist.

In älteren bei Luftzutritt aufbewahrten Ascorbinsäurelösungen beobachteten wir das Entstehen einer Bakterienkultur. Eine derartige Kultur tritt in sterilen, luftdicht abgeschlossenen Lösungen nie auf.

Wir versuchten, die bakteriologische Zersetzung mit verschiedenen Mitteln zu verhindern und prüften dazu die Wirkung von Quecksilber-(II)jodid, Amylalkohol, Natriumbenzoat und Ameisensäure. Die letzte erwies sich am geeignetsten. Gibt man 4 ml Ameisensäure und 0,5 g Trilon B/Liter zur Maßlösung, so ändert sich ihr Faktor in 60 Tagen nur um 5%, d. h. die tägliche Verringerung beträgt nicht mehr als 0,1%. Man erkennt dies aus Abb. 8, die außerdem zeigt, daß Ameisensäure allein keine genügende konservierende Kraft besitzt.

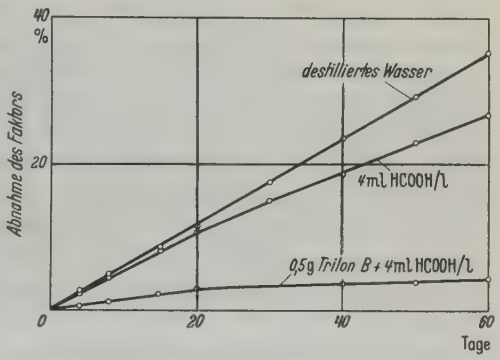


Abb. 8. Einfluß von Ameisensäure auf die Titerbeständigkeit der Ascorbinsäurelösung.

Unsere Versuche, die Maßlösung mit Metaphosphorsäure, Oxalsäure, Kaliumcyanid oder Kaliumrhodanid zu stabilisieren, führten zu keinem wesentlichen Erfolg. Die Zusätze stören zum Teil die Titrationen.

Ascorbinsäuremaßlösung kann also am besten durch Trilon B (Komplexon III, Äthylendiamintetraessigsaures Natrium) stabilisiert werden, wenn man dasselbe in einer Konzentration von 0,5—0,1 g/Liter anwendet. Der Faktor der Maßlösung nimmt in diesem Falle in 60 Tagen um etwa 11% ab, was einer täglichen Konzentrationsverringerung um 0,1—0,2% entspricht. *Die Maßlösung wird praktisch vollkommen beständig, wenn man sie bei 0° C aufbewahrt. Wird die Lösung auf Zimmertemperatur gehalten, so empfiehlt es sich, außer Trilon B noch 4 ml Ameisensäure/Liter hinzuzufügen.*

Wir untersuchten noch den Einfluß von Trilon B auf die mit der Maßlösung auszuführenden Bestimmungen und fanden, daß von den bisher veröffentlichten ascorbinometrischen Bestimmungen nur die Eisenbestimmung beeinträchtigt wird. Benützt man aber bei dieser Bestimmung eine Trilon B-Konzentration von nur 0,1 g/Liter, so wird der Fehler sehr gering (Tab. 1). Ameisensäure beeinflußt die Bestimmungen nicht.

Man bereitet also eine auch zur Eisenbestimmung geeignete, beständige 0,1 n Ascorbinsäurelösung folgendermaßen: *8,85 g Ascorbinsäure löst man in 1 l in Glasapparatur destilliertem Wasser und fügt 0,1 g Trilon B und 4 ml Ameisensäure zu. Die Lösung ist vor Wärme und Sonnenlicht zu schützen.*

Tabelle 1.

Trilon B-Konzentration	Eisen(III)		Chlorat		Jodat		Bromat	
	ml 0,1 n A	Abweichung %	ml 0,1 n A	Abweichung %	ml 0,1 n A	Abweichung %	ml 0,1 n A	Abweichung %
Ohne TB	19,35	—	20,20	—	20,15	—	20,20	—
0,05 g TB/l	19,32	−0,2	20,18	−0,1	20,18	+0,2	20,15	−0,2
0,10 g TB/l	19,25	−0,5	20,23	+0,2	20,17	+0,1	20,18	−0,1
0,5 g TB/l	19,10	−1,2	20,21	+0,05	20,13	−0,1	20,18	−0,1
1 g TB/l	18,60	−3,3	20,16	−0,2	20,15	0,0	20,22	+0,1

Bei den bisher durchgeführten ascorbinometrischen Bestimmungen war es unnötig, die Titration in CO_2-Atmosphäre auszuführen, was beweist, daß die Hauptreaktion die Luftoxydation der Ascorbinsäure nicht induziert. Dies bedeutet einen besonderen Vorzug der Ascorbinsäureverfahren gegenüber den anderen reduktometrischen Verfahren. Die $TiCl_3$-, $CrSO_4$- und $SnCl_2$-Maßlösungen muß man bekanntlich in Wasserstoff- oder CO_2-Atmosphäre aufbewahren und bei genauen Bestimmungen auch das Titrationsgefäß mit indifferentem Gas füllen. Die stabilisierte Ascorbinsäuremaßlösung kann man dagegen ruhig an der Luft aufbewahren und die Titrationen ohne besondere Vorsichtsmaßregeln ausführen.

Wir danken Frau Helene Buzás für ihre wertvolle Mithilfe bei unseren Untersuchungen.

Zusammenfassung.

Bei Untersuchungen der Änderungen des Wirkungswertes von Ascorbinsäuremaßlösung fanden wir, daß neben der Aufbewahrung der Maßlösung in CO_2-Atmosphäre der Zusatz von Trilon B und das Aufbewahren auf 0° C gut stabilisierend wirken. Statt des Aufbewahrens bei 0° C genügt es auch, der Lösung außer Trilon B Ameisensäure zuzufügen. Der Faktor der so stabilisierten Lösung ändert sich bei Zimmertemperatur täglich höchstens um 0,1%.

Literatur.

[1] Erdey, L., u. A. Bodor: Magyar Kémiai Folyóirat **56**, 277 (1950). — Diese Z. **133**, 265 (1951); **134**, 22 (1951); **134**, 412 (1951). — [2] Flaschka, H., u. H. Zavagyl: diese Z. **132**, 170 (1951). — [3] Jäger, J.: Pharmazie **3**, 536 (1948).

Prof. Dr. L. Erdey, Budapest XI, Gellért-tér 4, Ungarn.

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem.

Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen.

XV. Mitteilung*:

Bestimmung von d,l-α-1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexachlor-cyclohexan auf polarimetrischer Grundlage.

Von

RANDOLPH RIEMSCHNEIDER und WOLFGANG STUCK.

(Eingegangen am 7. Mai 1952.)

Die Tatsache, daß bei der Einwirkung von l-Brucin (II) auf d, l-α-1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexachlor-cyclohexan (d, l-α-I) in Aceton ein linksdrehendes Reaktionsprodukt erhalten und d, l-α-I durch II unter geeigneten Versuchsbedingungen quantitativ in Trichlorbenzol übergeführt werden kann, beweist, daß d-α-I schneller von II angegriffen wird als l-α-I. Die in der Literatur[1a] gegebene Formulierung, daß bei der Umsetzung von 1 Mol d, l-α-I mit $^3/_2$ Mol II $^1/_2$ Mol aktives α-I entsteht, trifft nicht zu. Wenn wir unberücksichtigt lassen, daß die HCl- Abspaltung aus d, l-α-I in 3 Stufen erfolgt, gelten für die Umsetzung von II und d, l-α-I die Gleichungen A und B:

$$3\,\text{l-Brucin} + \text{l—}\alpha\text{—}C_6H_6Cl_6 \rightarrow C_6H_3Cl_3 + 3\,\text{Brucin-HCl} \qquad \text{(A)}$$

$$3\,\text{l-Brucin} + \text{d—}\alpha\text{—}C_6H_6Cl_6 \rightarrow C_6H_3Cl_3 + 3\,\text{Brucin-HCl} \qquad \text{(B)}$$

Die nach untenstehender Vorschrift ermittelten Drehwerte sind das Resultat dieser beiden Reaktionen. Eine Verfälschung der Drehwerte durch Einwirkung von II auf intermediär aus α-I entstandenes asymmetrisch gebautes** 2, 3, 4, 5, 6-Pentachlor-cyclohexen-(l) (III) dürfte kaum in Frage kommen. Nach den bisher im Schrifttum vorliegenden Untersuchungen über die Geschwindigkeit der HCl-Abspaltung aus α-I unter dem Einfluß von Alkalien ist die *erste* Stufe der geschwindigkeitsbestimmende Schritt[1b], III also instabiler als α-I. Allerdings sind die erwähnten reaktionskinetischen Messungen nicht unter Verwendung von II angestellt worden.

Zur Charakterisierung eines auf genau festgelegte Weise hergestellten [von II und II-salz befreiten (vgl. unten)] d, l-α-I-II-Reaktionsproduktes, bestehend aus Trichlorbenzolen, unangegriffenem d, l-α-I, und l-α-I, eignet sich nur eine konzentrations*un*abhängige Größe wie die spez.

* Mitt. XIV, Bestimmung von 1,1,2,3,4,5,6-Heptachlor-cyclohexanen neben 1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexachlor-cyclohexanen auf refraktometrischer Grundlage: Anz. Schädlingskunde **25**, 89 (1952) und Österr. Apotheker-Ztg. **6**, 331 (1951).

** Sämtliche theoretisch möglichen III-Konfigurationen sind asymmetrisch gebaut. Vgl. Mitt. XVII.

Drehung des als einheitlicher Stoff betrachteten Reaktionsproduktes, da eine quantitative Isolierung dieses Rk.-Produktes schwierig ist. Die Abtrennung von II und II-salz *vor* der Bestimmung der spez. Drehung von d, l-α-I-II-Rk.-Produkten erwies sich als notwendig, da das in hohen Konz. anzuwendende II die durch Einwirkung von II auf das α-Isomere entstandene Drehung überdecken und da auch die anderen I-Isomeren* mit II reagieren würden (was eine unkontrollierbare Konzentrationsänderung des [optisch aktiven] II zur Folge hätte). Erst nach Ausarbeitung einer standardisierten Aufarbeitungsmethode und eines ebenfalls standardisierten Meßverfahrens zur Bestimmung der Konz. der optisch aktiven Lösung und ihres Drehwinkels φ konnten die optimalen Bedingungen für die Umsetzungen von II und d, l-α-I in An- und Abwesenheit der anderen I-Isomeren festgelegt werden. Die Untersuchungen über die Abhängigkeit der d, l-α-I-II-Umsetzungen von den Faktoren: Lösungsmittel (IV), Temp., Zeit und Konz.-Verhältnissen von d, l-α-I:II:IV ergaben, daß der maximale Dreheffekt erzielt wird, wenn in 100,0 ml Aceton 10,0 g II auf 1,67 g d, l-α-I bei 25 °C 24 Std einwirken (II:d, l-α-I = 6:1). Das unter diesen Bedingungen gewonnene Rk.-Produkt hat eine spez. Drehung von $[\alpha]_D^{20} = -11{,}5°$. Bei der Umsetzung von 500 mg d, l-α-I mit II und der Herstellung von ~ 3 ml Meßlösung beträgt die im Polarimeter abgelesene Drehung $\sim 1°$.

γ- und δ-I reagieren mit II in Aceton unter den angegebenen Bedingungen langsamer als α-I, aber ähnlich, was für die Bestimmung des α-Isomeren vorteilhaft ist:

	% Cl abgespalten**
d,l-α-I	26,2
β-I	0
γ-I	6,1
δ-I	7,2

Die zur Bestimmung von α- neben γ- und δ-I aufgestellte Eichkurve gestattet bei genau standardisierter Arbeitsweise, den α-I-Gehalt mit einer Genauigkeit von $\pm 2{,}5\%$ zu bestimmen, wenn α-I $> 15\%$. Für Proben mit β-I $> 5\%$, δ-I $> 50\%$ und 1, 1, 2, 3, 4, 5, 6-Heptachlorcyclohexanen ermittelten wir besondere Eichkurven.

Die in Tab. 1 angegebenen Meßwerte wurden unter Verwendung von Mischungen aus α- und γ-I ermittelt, wobei nachstehende Arbeitsweise eingehalten wurde. Da es sich um ein empirisches Verfahren handelt und genau standardisierte Bedingungen eingehalten werden müssen, sollte man auf die Aufstellung eigener Eichkurven nicht verzichten.

---

* Ausgenommen β-I.

** Vom abspaltbaren Cl (3 Cl = 100%).

Tabelle 1. *Meßwerte zur Bestimmung von d, l-α-I neben γ-I auf polarimetrischer Grundlage.*

% d, l-α-I[a]	$[\alpha]_D^{20}$[b]
100	—11,51°
90	9,79°
80	9,01°
70	7,16°
60	6,40°
50	5,31°
40	3,42°
30	2,58°
20	1,20°
10	0,19°

[a] % γ-I = 100 — d, l-α-I. [b] Mittelwerte.

Arbeitsweise.

Zu 0,5 g ± 0,5 mg α-I-haltiger Probe, gelöst in 5 ml Aceton, werden bei 25° C (Thermostat) 3 g ± 3 mg II + 4 H_2O p.a. in 25 ml Aceton gegeben, nach 24 Std ± 2 min im Scheidetrichter mit 25 ml 9%iger H_2SO_4 und 25 ml Äthyläther(V) versetzt. Nach Schütteln und Abtrennen der wäßrigen Schicht wird die Säurebehandlung wiederholt und die 2 Std mit 2 g $CaCl_2$ getrocknete V-Lösung im 25 ml-Becherglas auf ~ 2 ml eingeengt (standardisierte Arbeitsweise). Die konzentrierte Lösung wird in einen auf 0,1 mg tarierten volumengeeichten Meßkolben von etwa 3 ml Inhalt gefüllt und im Wasserbad erhitzt, bis der Schliff vollkommen trocken und undurchsichtig wird. Auf die Standardisierung der Bestimmung der Einwaage ist besonderer Wert zu legen, da wegen der Flüchtigkeit der Reaktionsprodukte kein Abdampfen bis zur Gewichtskonstanz möglich ist. Dann wird erneut gewogen, mit Aceton zur Marke aufgefüllt und in einer 1-dm-Meßküvette (1 ml Inhalt) 5mal der Drehwinkel φ bestimmt. Die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ ergibt sich dann aus:

$$[\alpha]_D^{20} = \varphi \cdot \frac{\text{Meßkolbenvolumen}}{\text{Meßkolbeneinwaage}}$$

Eine ausführliche Beschreibung der in unserem Laboratorium verwendeten Arbeitsvorschrift wird später gegeben werden.

Über eine Anwendung dieses Verfahrens ist in Mitt. X berichtet worden[2].

Zusammenfassung.

Ausgehend von der Beobachtung, daß von den bei der Addition von Chlor an Benzol entstehenden 1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexachlor-cyclohexan(I)-Isomeren praktisch nur das α-Isomere* (α-I) bei der Behandlung mit l-Brucin (II) in Dioxan ein optisch aktives Reaktionsprodukt liefert, konnte ein empirisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung von α-I neben Isomeren ausgearbeitet werden.

* Über das Verhalten von δ-I und δ-2,3,4,5,6-Pentachlor-cyclohexen-(l) gegenüber II hat Verfasser in Mitt. XVII berichtet.

Literatur.

[1a] Cristol, S. J.: J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1894 (1949). — [1b] Cristol, S. J.: J. Amer. Chem. Soc. **69**, 339 (1947). — [2] Riemschneider, R.: Mitt. X, Mh. Chem. **83**, 402 (1952). — Z. Naturforschg 7b, 128, Fußnote 20 (1952).

Dozent Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

Berichte über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur. Waldemar Koglin: *Kurzes Handbuch der Chemie. Die Eigenschaften der Elemente und Verbindungen.* Erster Teilband A—Bix. 432 Seiten. Verlag Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1951. Subskriptionspreis in säureabweisendem Leinen DM 39,50.

Das Werk soll 5 Bände umfassen und will dem in der Praxis stehenden Chemiker für über 30000 Elemente und Stoffe im allgemeinen folgende Angaben vermitteln: Formel, Molekulargewicht, Farbe, Kristallformen und -symbole, Atomabstände, Dipolmomente, Härten, Wichten, Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dampfdrucke, Lichtbrechungszahlen, Wärmezahlen, Zähigkeitszahlen, Oberflächenspannungen, Elektrozahlen, Festigkeitszahlen, Löslichkeiten, Ätzwirkungen, Azeotrope, Kennzahlen der Öle, Fette, Wachse, Harze sowie allgemeine Tabellen. Der Stoff ist in alphabetischer Reihenfolge angeordnet, und zwar umfaßt der erste Band die Buchstaben A—Bix. Zur Einführung wird im 1. Teil dieses Buches zunächst eine Erklärung der Symbole gegeben, daran schließt sich eine Erklärung der Abkürzungen sowie eine ausführliche Wiedergabe der Nomenklaturbestimmungen und eine Zusammenstellung der Vorsilben. Bemerkenswert ist, daß sowohl die Rechtschreibung nach Duden wie nach Jansen zur Anwendung gelangt, ferner werden die englischen wie die französischen Benennungen ausführlich wiedergegeben. Auch auf spezielle amerikanische Bezeichnungen wird regelmäßig verwiesen. So liegt eine Zusammenstellung von Tatsachenmaterial vor, das für einen großen Kreis von Chemikern von Interesse sein wird. A. Gehring.

Infrarot-Spektroskopie. Über die *Anwendung von Infrarotspektren bei der qualitativen und quantitativen Bestimmung von Alkaloiden* berichten B. G. Pleat, J. H. Harley und St. E. Wiberley[1]. Sie untersuchten die Infrarotspektren von 22 Alkaloiden im Bereich von 3—14 μ und fanden, daß nicht nur jedes Alkaloid ein eigenes Spektrum besitzt, sondern daß man auch zwischen freier Base und Salz unterscheiden kann. Ebenso kann man mittels bekannter Spektren Alkaloidgemische analysieren.

Bei Verwendung günstiger Lösungsmittel besteht eine lineare Beziehung zwischen Gehalt an Alkaloid und Adsorption bei einem Gehalt zwischen 1 und 100 mg/ml, bei einer Fehlerbreite von 1% bei größeren, bis zu 20% bei Mengen von 1 mg. Als Lösungsmittel kann man Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Nujol benutzen, deren Eigenabsorption man vorher feststellen muß. Einzelheiten der Spektren im Original. W. Hennig.

[1] J. Amer. pharmaceut. Assoc. (Scient. Ed.) **40**, 107 (1951).

Zur Bestimmung von Öl und Phenolen in Wasser ist nach R. G. Simard, I. Hasegawa, W. Bandaruk und C. E. Headington[1] die Infrarot-Absorptionsmessung allen anderen Methoden überlegen; ihre Empfindlichkeit reicht aus zur Bestimmung von 0,1 Millionstel Öl und weniger als 10 Billionstel Phenol mit hinreichender Genauigkeit. Für die Öl-Bestimmung wird die Absorption bei 3,4 μ, der Eigenfrequenz von CH, CH_2 und CH_3, gemessen; zur Phenolbestimmung eignet sich die Wellenlänge von 2,84 μ, bei der OH-Schwingungen stattfinden, wenn intramolekular H an Brom und Hydroxylgruppen angelagert ist. Es muß daher das Phenol einer chemischen Vorbehandlung unterzogen werden, bei der es bromiert wird und die entstandenen Bromide mit CCl_4 aus dem Wasser ausgezogen werden. Dieser Auszug wird sowohl für Öl wie für Phenol auf seine optische Dichte hin gemessen. Die Verfasser verwendeten das Perkin-Elmer-Spektrophotometer, sind jedoch der Ansicht, daß auch ein kleinerer billigerer Apparat ausreichen würde. Bei dem Reagens CCl_4 ist besondere Kontrolle der Reinheit erforderlich. Weitere Angaben betreffen das Lösungsverhältnis, die Bromierung mit KBr, die Eichung und Berechnung. Die Methode ist nur brauchbar, wenn Br in bezug auf die Hydroxylgruppe an einer Ortho-Stelle angelagert ist.

Zur Analyse eines Gemisches von 5 aromatischen C_{10}-Verbindungen (o-, m-, p-Diäthylbenzol, Isobutylbenzol, sec-Butylbenzol) eignet sich nach J. A. Perry[2] die Infrarot-Spektrometrie. Das Verfahren ist schnell, genau und einfach und benötigt keine Lösung von Standard-Proben. Eine sorgfältige Trennung der reinen Kohlenwasserstoffe ermöglicht die Festlegung der gewählten Analysebanden mit einer Genauigkeit von 0,004 μ. Drei Wellenlängen mit geringer Absorption für alle Komponenten in der Nähe von Analysenbanden dienten als Bezugs-Absorption, welche von der Analysen-Absorption abzuziehen ist, wodurch die Absorption der Zelle ausgeschaltet wird. Die Analyse wurde mit dem Perkin-Elmer-Spektrometer durchgeführt, für dessen Verwendung nähere Angaben gemacht werden. Die Berechnung erfolgt nach der Methode von P. D. Crout[3]. Zur Analyse wurden etwa 45 min benötigt und es wurde eine Genauigkeit von 0,5% erreicht.

Über die infrarot-spektroskopische Analyse von Chlorbrombenzol-Mischungen berichten L. N. Ferguson und Alma J. Levant[4]. Als geeignetes Lösungsmittel für o-, m- und p-Chlorbrombenzol wird CS_2 verwendet, welches nicht mit Br reagiert und die Lichtabsorption nicht stört. Der mittlere Fehler bei einer Messung von 10 synthetischen 4-Komponenten-Mischungen betrug $\pm$ 0,3%. Bei geringer Konzentration bleibt das Beersche Gesetz gültig. Der molare Extinktionskoeffizient wurde jeweils gefunden, indem die optische Dichte mit der Konzentration für jede Komponente bei den charakteristischen Absorptionsspitzen als Kurve in Beziehung gesetzt und die Neigung einer Geraden bestimmt wurde, welche durch den Ursprung und den linearen Teil der Kurve gelegt wurde. Die Konzentration berechnet sich durch Lösung von 4 Gleichungen von der Form: $D_1 = k_{11}c_1 + k_{21}c_2 + k_{31}c_3 + k_{41}c_4$, wobei D_1 die optische Dichte bei den vier charakteristischen Wellenlängen, k_1 die molaren Auslöschungskoeffizienten und c die unbekannte Konzentration bedeuten. Gelöst werden die Gleichungen mittels Determinanten. Konzentrationen von 0,007—0,35 mol/l wurden untersucht. Die Absorptionskurven von Chlor-, o-, m- und p-Chlorbrombenzol sind wiedergegeben; ihre Spitzen liegen bei 12,25, 12,89, 13,3 und 13,46 μ. R. Poetzelberger.

---

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1384 (1951). The Atlantic Refining Co., Philadelphia, Pa.
[2] Analytic. Chemistry **23**, 495 (1951). Monsanto Chemical Co., Texas City, Tex.
[3] Trans. Amer. Inst. Elec. Engrs. **60**, 1235 (1941).
[4] Analytic. Chemistry **23**, 1510 (1951). Howard University, Washington, D. C.

Massenspektrometrische Analyse. Bei der *massenspektrometrischen Analyse von Oxy-Verbindungen*, über die H. M. KELLEY[1] berichtet, zeigt sich eine starke Sorption sauerstoffhaltiger Verbindungen an den Wänden des Gaseinlaßsystems. Sorption durch Hahnfett trat nur bei Alkoholen der C_9-Gruppe auf. Durch Heizung der Einlaßleitung zwischen Drossel und Ionenquelle auf 240° C wird die Sorption von OH- und NH_2-haltigen Verbindungen stark verringert. Zur Feststellung des Untergrundes empfiehlt sich die Leerbestimmung nicht. Besser ist es ein niedriges Homolog, z. B. bei Alkoholen Methanol, zu messen, daran die Verunreinigung festzustellen und mit diesem „fortzuspülen". Ein großer Wasseruntergrund kann z. B. auch mit Methanol beseitigt werden. Untersucht wurden Mischungen von 1. acht *aliphatischen Alkoholen*, 2. den ersten vier *Fettsäuren* in Mischung mit Wasser, 3. *Alkoholen* und *Estern* und 4. isomeren *Nonylalkoholen*. Die Analysendaten stimmen befriedigend überein. Bei den Nonylalkoholen wurde nur die Ähnlichkeit der Zusammensetzung verglichen, da reine Substanzen nicht erhältlich waren.

Der Verfasser schlägt vor, Überwachungsanalysen in Produktionsbetrieben nur so weit auszuführen, daß erkennbar ist, ob der Produktionsvorgang in den vorgeschriebenen Grenzen abläuft, und somit die umständliche Auswertung zu unterlassen. Die Ähnlichkeit der Festsubstanzen mit der Analysenprobe ist oft ein ausreichendes Kennzeichen.

Zur massenspektrometrischen Bestimmung des Kohlenstoffs in Stahl mischt man nach P. R. STEYERMARK[2] eine Probe von ungefähr 1 g Stahlspänen mit 50 mg Kupfer(II)-sulfid in Pulverform, bringt in ein Platinschiffchen und führt dieses in ein einseitig geschlossenes Quarzrohr ein. Die offene Seite des Quarzrohres trägt einen Mantelschliff und wird mit einem Pyrexglasreservoir von 600 ml, das als Sauerstoffbehälter dient, verbunden. Ein seitliches Ansatzrohr trägt ein mit Glaskugeln gefülltes Ausfriergefäß. Die ganze Apparatur kann mit einer Ölluftpumpe auf ein Vakuum von 10^{-3} Torr gebracht werden. Nach Evakuierung wird mit Sauerstoff von Atmosphärendruck gefüllt und die Substanz durch einen über das Quarzrohr geschobenen Platinofen bei 1000—1050° C verbrannt. Nach der Verbrennung wird das Gasgemisch durch das mit flüssigem Sauerstoff gekühlte Ausfriergefäß gesaugt. Das entstandene Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd werden darin festgehalten und können dem Massenspektrometer zugeführt werden.

Das verwendete Massenspektrometer (nach DEMPSTER) ist mit einer Elektronenstoß-Ionenquelle ausgerüstet. Die Analyse wird bei den Massenzahlen 44 und 48 entsprechend den Ionen CO_2^+ und SO^+ ausgeführt. SO^+, welches bei der Elektronenstoßionisation von SO_2 entsteht, wurde gewählt, weil seine Masse nahe an der des CO_2^+ liegt und dadurch einen schnellen Vergleich der Ionenströme beider Massen ermöglicht. Die Eichung erfolgte durch Mischungen von SO_2 aus 50 mg CuS mit CO_2-Mengen zwischen 0,48 und 7,72 ml. Die Eichkurve, die so erhalten wurde, gibt die Beziehung zwischen CO_2-Menge in ml und dem gemessenen Verhältnis CO_2^+/SO^+, sie ist eine Gerade, die durch den Nullpunkt geht. Um die Menge CO_2 zu bestimmen, die bei der Verbrennung einer Stahlprobe entsteht, ist es nur erforderlich, den dem entsprechenden CO_2^+/SO^+-Wert zugehörigen CO_2-Mengenwert aus der Tabelle bzw. Eichkurve zu entnehmen.

Der Elektronenstrom in der Ionenquelle hat eine Energie von 80 eV bei 20 bis 25 μA. Das Gasgemisch wird durch eine feine Capillare in das Massenspektrometer

---

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1081 (1951). Polychemicals Department, E. I. du Pont de Nemours & Co. Inc. Wilmington, Del.

[2] Bull. Soc. chim. Belg. **60**, 251 (1951). Université de Louvain, Centre de Physique nucléaire.

eingelassen, der Druck im Gasreservoir liegt bei etwa 30 cm Hg (300 Torr), eine Druckänderung um 10 Torr während der Messung ist belanglos.

Der Verfasser gibt einige Beleganalysen. Ein Normalnickelstahl mit 0,089% C gibt 0,083%, 0,091%, 0,093%, im Mittel 0,089%. Ein gewöhnlicher Stahl ergibt im Mittel 0,079%, die chemische Analyse durch Verbrennung und manometrische Bestimmung des CO_2 0,062%. Ein Gußeisen zeigt als Mittel 2,79%, die chemische Analyse 2,74%.

Gedacht ist die Methode für Stähle mit niedrigem C-Gehalt. Fehler können auftreten, wenn der Stahl einen merklichen Schwefelgehalt aufweist. Erforderlich ist ein leicht zu entgasendes, also gut ausheizbares Massenspektrometer. J. Rasch.

Eine sehr einfache Quecksilberkathoden-Zelle wird von R. W. Bane[1] beschrieben. Ein mit eingeschmolzenem Heber versehenes Becherglas wird auf 1—2 mm unter den Eingang des Hebers mit Quecksilber und der zu elektrolysierenden Lösung gefüllt. Von oben her taucht eine Elektrode ein, die sowohl einen als Kathodenzuführung dienenden Platinstift als auch die scheibenförmige Platinanode derart eingeschmolzen enthält, daß letztere sich in einigen Millimeter Abstand von der Quecksilberkathodenoberfläche befindet, wenn die Kathodenzuführung völlig in das Bodenquecksilber eintaucht. Während der Elektrolyse wird mit magnetischem Rührer gerührt. Durch den Heber kann die Apparatur besonders bequem unter Strom geleert und nachgespült und schließlich bei Serienanalysen auch leicht und schnell neu gefüllt werden. Durch Ändern der Eintauchtiefe der Elektroden kann auch eine feinere Stromstärke-Regulierung vorgenommen werden.

Eine „magnetische" Quecksilber-Kathode, die sich für die zuverlässige und rasche Trennung größerer Mengen Fe, Ni, Co, Cu von solchen Metallen eignet, die an der Quecksilberkathode nicht abgeschieden werden (Al, Ti, Zr, V, U), haben E. J. Center, R. C. Overbeck und D. L. Chase[2] entwickelt. Durch Anbringen eines Pols eines kräftigen Hufeisenmagneten unter dem als Kathode dienenden Bodenquecksilber in einem Elektrolysiergefäß (der zweite Pol soll sich außerhalb des Bereichs der Quecksilber-Fläche befinden) werden drei wesentliche Vorteile erzielt: 1. Elektrolytisch abgeschiedenes Eisen z. B. wird unverzüglich unter die Quecksilberoberfläche gezogen, d. h. alle magnetischen Elemente werden einem Angriff durch den Elektrolyten entzogen. 2. Befindet sich die Stromzuführung zur Kathode im Zentrum der Quecksilberoberfläche, so wird bei Stromfluß automatisch eine Rührung des Quecksilbers erwirkt, die einer gleichen der Elektrolytlösung entgegengerichtet ist und die Kathodenoberfläche stets rein erhält. Die Rührgeschwindigkeit hängt von der Stärke des Magneten und des Elektrolyse-Systems ab, ein Effekt, der auf Beobachtungen von F. C. Frary[3] zurückgeht. 3. In derart magnetisierten Zellen lassen sich mit geringen Quecksilbermengen relativ große Metallmengen (35 ml Hg können 10 g Eisen aufnehmen!) in relativ kurzer Zeit abtrennen. So gelingt die Abscheidung von Kobalt in der Hälfte der ohne Magnet erforderlichen Zeit.

Als günstigste Bedingungen, die genau im einzelnen beschrieben werden, werden angegeben: etwa 50 cm^2 Quecksilberkathodenoberfläche (35 ml Hg), Abstand der Platin-Spiralanode von der Kathode 6—8 mm, Wasserkühlung. Beide Elektroden und Kühlung werden gemeinsam in die Elektrolysierzelle eingeführt. Für den Elektrolyten (0,1—0,5 n Schwefelsäure) ist eine Abflußöffnung dicht oberhalb der Quecksilberoberfläche angebracht. Die Anordnung ist für 400 Watt bei 0—20 Amp. Stromstärke vorgesehen.

[1] Chem. Analyst **40**, 20 (1951). Argonne Nat. Lab., Chicago, Ill.

[2] Analytic. Chemistry **23**, 1134 (1951). Battelle Memorial Inst., Columbus, Ohio.

[3] J. Chem. Soc. **29**, 1592 (1907).

Eine 99,6%ige Abtrennung von Mangan bei 15 Amp. und 50—60° C wird durch tropfenweise Zugabe von 30%igem Wasserstoffsuperoxyd während der Elektrolyse erreicht, da hierdurch anodisch gebildetes MnO_2 gelöst wird.

Die Theorie der Potentiometrie stützt sich auf die Anwendung von Elektroden als Indicatoren. Unter diesem Gesichtspunkt hat G. Schwarzenbach[1] eine Übersicht der zur Ermittlung von Äquivalenzpunkten verwendbaren Elektroden gegeben.

Direkt anzeigende oder Elektroden 1. Art folgen dem Nernstschen Gesetz, erfüllen es aber nur in wenigen Fällen (Ag, Hg und Pt/H_2) exakt über große Konzentrationsbereiche; so sind z. B. Al, Cr, Sb, Bi, W, Mo, Pt und Au als auf ihre eigenen Ionen ansprechende Elektroden sogar unbrauchbar und kommen nur als p_H-Elektroden in Betracht. Als solche ist jedoch die Wasserstoffelektrode die geeignetste, die sich auch in nichtwäßrigen Lösungen verwenden läßt.

Als weiterer Elektrodentyp sind diejenigen zu nennen, welche an dem potentialbestimmenden Vorgang selbst unbeteiligt sind und nur die Anzeige z. B. des Redox-Potentials vermitteln (Pt, Au). Redox-Vorgänge sind aber nur dann elektroaktiv, wenn sich das Reduktans vom Oxydans nur durch die Zahl der Elektronen unterscheidet oder wenn bei der Reduktion ein Teilprozeß enthalten ist, dessen Gleichgewichtseinstellung ausreichend rasch erfolgt ($SnCl^{2-} \rightleftharpoons Sn^{2+}$), oder wenn bei organischen Substanzen die abzuspaltenden H-Atome nicht am Kohlenstoff, sondern an Stickstoff oder Sauerstoff gebunden vorliegen.

Indirekt anzeigende Elektroden, als Elektroden 2. Art bekannt, sind vornehmlich die Kalomel-, die Silber-Silberchlorid- und die Chinhydron-Elektrode. Auf die Existenz von Elektroden höherer Art wird hingewiesen. Auch Redoxy-Elektroden können zu diesem Typ gehören, wenn z. B. die Ferro-Ferri-Elektrode zur Titration von Fluor-Ionen oder die Ferri-Ferro-Cyanid-Elektrode bei der Fällungstitration von Zink verwendet wird.

Es gibt eine Reihe von Elektroden, deren potentialbestimmender Vorgang nicht genau bekannt und thermodynamisch nicht erfaßbar ist. Derartige empirische Elektroden stellen die Glaselektrode und die Sb-, W- und Te-Elektrode dar.

Über Bau und Anwendung moderner Glaselektroden berichtet W. Ingold[2] eingehend. Seitdem nach Überwindung meßtechnischer Schwierigkeiten auch höchstohmige Meßketten von etwa 1000 Megohm zuverlässig meßbar geworden sind, ist es auch möglich geworden, Glaselektroden in steigendem Maße dem Meßproblem selbst anzupassen. So werden Capillarglaselektroden beschrieben, die exakte p_H-Bestimmungen in nur 0,001 ml Lösung ermöglichen, auch Durchflußcapillar-Glaselektroden, Napf-Glaselektroden für Mikrotitrationen (Titrationsvolumen 0,5—1 ml) u. v. a. mehr. Eingehend werden auch Stabmeßketten, sogenannte „Einstab-Meßsonden", behandelt, wie sie von Ingold[3] entwickelt wurden und neben Durchflußketten für technische Zwecke vorteilhaft anwendbar geworden sind.

Die große Stabilität moderner hochohmiger Glaselektroden erlaubt es, etwa auftretende Bedeckungen der Elektrodenmembran durch Lösungsbestandteile mittels entsprechend angeordneter bewegter Bürsten laufend zu verhindern.

K. Cruse.

Eine zweiphasige Bleiamalgam-Elektrode verhält sich unter geeigneten Bedingungen reversibel und kann dann nach S. K. Dutta und B. N. Ghosh[4] als

[1] Chimia **5**, 193 (1951). Chem. Inst. Univ. Zürich.
[2] Chimia **5**, 196 (1951). Polymetron A.-G., Zürich.
[3] In Fa. Polymetron A.-G., Zürich.
[4] J. Indian Chem. Soc. **28**, 382 (1951).

Indicator-Elektrode zur *potentiometrischen Bestimmung von Blei-, Sulfat- und Barium-Ion* dienen. Zur Herstellung von geeignetem Bleiamalgam reduzieren die Verfasser eine 10%ige Bleinitratlösung kathodisch an Quecksilber. Die Anode besteht aus Platinfolie, die in Salpetersäure taucht. Der Anolyt steht mittels eines Hebers, der mit Salpetersäure gefüllt ist, mit dem Katholyten in Verbindung. Es wird so lange mit einem Strom von ungefähr 50 Milliampere elektrolysiert, bis ein etwa 5%iges Bleiamalgam gebildet ist. Das Amalgam wird mit Wasser und Aceton säurefrei gewaschen, im Vakuum getrocknet und in Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

Die zu den Titrationen verwendeten Amalgamelektroden sind so gebaut, daß die freie Amalgamoberfläche entweder der Öffnung oder dem Boden des Titriergefäßes zugekehrt ist. Während der Titration rührt man gut, um zu verhindern, daß sich auf der Elektrodenoberfläche Niederschlag absetzt und dadurch die Potentialeinstellung verzögert wird. Vergleichselektrode ist die gesättigte Kalomelelektrode, die mittels einer KCl-Brücke mit einem KCl enthaltenden Zwischengefäß verbunden ist. Andererseits steht dieses durch eine 3% Agar-Agar enthaltende KNO_3-Brücke mit der zu titrierenden Lösung in Verbindung.

Es werden je 10 ml von 0,2—0,02 n Lösungen einmal unmittelbar und ein zweites Mal nach Zusatz von 10 ml Alkohol titriert. Die Konzentration der Maßlösung entspricht der Konzentration der zu titrierenden Lösung. $Pb(NO_3)_2$-Lösung wird mit Na_2SO_4-, $Na_2C_2O_4$- und K_2CrO_4-Lösung titriert. Alkohol vergrößert die Potentialsprünge, die stöchiometrisch richtig liegen. Bei der Titration mit Chromat wird die Potentialeinstellung bei Erreichung oder kurz nach Durchschreiten des Äquivalenzpunktes unsicher. Alkohol hat hier keinen verbessernden Einfluß. Die Titration von Natriumsulfat mit Bleinitrat gibt gute Resultate nur nach vorangegangenem Zusatz von Alkohol und bei nicht zu starker Verdünnung (sie soll mindestens 0,05 n sein). Bei der Titration von Sulfat mit Bariumchlorid erhält die Sulfatlösung außer Alkohol einen Zusatz von 0,025 ml 0,1 n Bleinitratlösung. Die Ergebnisse sind hier um etwa 1% zu niedrig. Die Titration von Bariumchlorid mit Natriumsulfat ist befriedigend. Die Bariumchloridlösung erhält einen Zusatz von 0,1 ml 0,2 n Bleinitratlösung. In starker Verdünnung ist auch stets die Zugabe von Alkohol erforderlich. R. Lang.

Über die Entwicklung von Potentialmeßgeräten in Laboratorium und Technik hat E. Greuter[1] zusammenfassend berichtet. Größte Fortschritte sind auf dem Gebiet der Meßgeräte zu verzeichnen, die p_H-Messungen an Ketten mit hochohmigen und entsprechend stabilen Glaselektroden gestatten; die übliche Messung in der Poggendorfschen Kompensationsschaltung versagt bekanntlich, wenn Widerstand der Meßkette und des Meßinstruments nicht in einem Verhältnis zueinander stehen, welches eine Klemmspannung zu messen gestattet, die der EMK des Elements (der „Zellspannung") praktisch gleich ist, d. h. wenn nicht wirklich stromlos gemessen werden kann. Eine Anpassung der Widerstände in diesem Sinn ist aber seit Einführung elektronischer Meßgeräte möglich, wenn unter Verwendung von Spezialröhren der Eingangswiderstand solcher Instrumente hinreichend hoch gezüchtet wird. Es sind Geräte im Handel, deren Stromaufnahme etwa nur 10^{-12} Amp. beträgt, so daß auch bei Verwendung von Glaselektroden mit 500 bis 1000 Megohm Membranwiderstand eine Meßempfindlichkeit von 0,02 p_H erzielt werden kann.

Naturgemäß ist diese Meßempfindlichkeit auch in Röhrenvoltmetern nur erreichbar, wenn geeignete Verstärkerschaltungen verwendet werden, deren Prinzip am Beispiel des Anoden- und des Kathoden-Verstärkers mit und ohne Brückenschaltung

[1] Chimia 5, 204 (1951). Fa. Metrohm AG., Herisau.

erläutert wird. Die Anwendung der Spannungs-Gegenkopplung ist ebenfalls beschrieben. Abgesehen von der Möglichkeit des Einbaus von Temperatur-Kompensatoren in derartige Geräte ist im Hinblick auf industrielle Meßprobleme besonders hervorgehoben, daß mittels derartiger Geräte und einigem Zusatz auch die laufende p_H-Registrierung und schließlich auch seine automatische Regelung verwirklicht werden kann.

Ein direkt anzeigendes p_H-Meßgerät wurde von A. Kuntze[1] entwickelt. Die zu p_H-Messungen heute fast ausschließlich verwendeten hochohmigen, stoßfesten, in speziellen Fällen auch alkalifesten und bis 100° C verwendbaren Glaselektroden zwingen zum Bau von Meßgeräten mit sehr hohen Eingangswiderständen. In dem entwickelten Laboratoriumsgerät wird diese Forderung erreicht durch Verwendung einer handelsüblichen Elektronenröhre (Eingangswiderstand 10^9 Ohm), die als stark gegengekoppelter Kathodenverstärker geschaltet ist, wodurch der wirksame Eingangswiderstand der Röhre um mehr als eine Zehnerpotenz erhöht wird. Die Versorgungsspannungen sind sorgfältig stabilisiert, Asymmetriepotentiale können durch Verändern der Gittervorspannung ausgeglichen werden. Nach einmaliger Eichung mit einer Pufferlösung ist wiederholte Nacheichung ohne Pufferlösung über eingebaute Widerstände möglich. Eine höchste Genauigkeit von $\pm$ 0,03 p_H ist erreichbar. Das Gerät ist auch für die Registrierung von p_H-Werten auf $\pm$ 0,1 mit empfindlichen Drehspul-Punktschreibern geeignet.

Automatische Titrationsgeräte. *Ein automatisches Titrationsgerät für exakte Redox-Titrationen* im Halbmikroverfahren wird von E. N. Wise[2] beschrieben. Bei Verwendung eines mittels Getriebe und Mikrometer gesteuerten Hebers nach J. J. Lingane[3] für die laufende Zugabe der Titrierlösung werden automatische Titrationen von 3—4 mg Fe in 5 ml möglich. Die Äquivalenzpunktanzeige wird durch eine Hilfskette (Pt-Kalomel) ermittelt und angezeigt. In gleichen Zeitabständen werden automatisch sehr kleine Mengen (1 μl) Titrierlösung zugefügt. Die zugehörige Potentialänderung der Hilfskette wird gleichzeitig durch ein Schreibgerät registriert. Aus der Maximaländerung je Einzelzugabe wird der Äquivalenzpunkt aus dem Diagramm abgelesen.

Zur Sicherstellung einer vollständigen Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} zu Beginn der Titration wird die Lösungsprobe mit einem Überschuß Titanosulfat versetzt und zunächst Titan, direkt im Anschluß daran Eisen titriert.

Das Gerät ist derart konstruiert, daß der Zufluß der Titrierlösung erst nach Erreichen des Titan-Äquivalenzpunktes automatisch in einem Zählwerk angezeigt wird. Dieses Zählwerk ist magnetisch dem den Zufluß regelnden Triebwerk angekoppelt. Der Zufluß wird automatisch durch das Triebwerk so geregelt, daß bei einer Zellspannung zwischen 50 und 300 mV sowie zwischen 650 und 980 mV, also in der Nähe der beiden Äquivalenzpunkte, nur alle 20 sec je 1 μl Zugabe erfolgt. Bei den übrigen Zellspannungen erfolgt der Zufluß regelbar schnell, aber stetig. Aus dem erhaltenen Diagramm kann einwandfrei abgelesen werden, bei welcher Gesamtzugabe dE/dc ein Maximum beträgt.

Zur Titration wird die *Eisenprobe* in 1 n Schwefelsäure (5 ml) gelöst, die 20 ml 3 n Salzsäure je Liter enthält, wodurch dE/dc ausgeprägter wird. Aus dem gleichen Grund wird bei 50° C und unter CO_2-Atmosphäre titriert. Titrationen von Eisen mit Cersulfat-Schwefelsäure oder mit Kaliumpermanganatlösung lassen sich auf $1‰$ genau ausführen.

[1] Chem. Techn. **23**, 517 (1951).

[2] Analytic. Chemistry **23**, 1479 (1951). University of California, Los Alamos Scientif. Lab., Los Alamos, N. M.

[3] Analytic. Chemistry **20**, 285 (1948).

In Anlehnung an amerikanische automatische und registrierende Titrationsgeräte[1] haben C. F. Jacobsen und J. Leonis[2] ein *neues, einfacheres Gerät* entwickelt, das vornehmlich zur automatischen Einstellung konstanter p_H-Werte bei Reaktionen vorgesehen ist, die z. B. laufend H^+ verbrauchen.

Im Prinzip arbeitet das Gerät wie folgt: Ein Element, bestehend aus Glaselektrode und Silber-Silberchloridelektrode, wird an ein p_H-Meßgerät angelegt, dessen Galvanometer über ein elektromagnetisches Relais angeschlossen ist. Das Relais ist ausgeschaltet, sobald eine Potentialdifferenz der Kette erreicht ist, die konstant gehalten werden soll. Weicht die Zellspannung von diesem Wert ab, so wird das Relais automatisch eingeschaltet und dadurch ein Motor in Umdrehungen versetzt, der einen Bürettenzufluß[3] öffnet und regelt. Ist so viel Maßlösung zugeflossen, daß die Zellspannung den eingestellten p_H-Wert anzeigt, schließt sich das Relais wieder und der Zufluß hört auf. Die Umdrehung des Motors wird gleichzeitig zur Bewegung eines Schreibstiftes mittels Spindel ausgenutzt, der den Zufluß auf einem Papier registriert, das durch einen Synchronmotor senkrecht dazu bewegt wird. Der Zufluß kann zwischen 5 und 125 μl je Minute, die Registrierempfindlichkeit zwischen 0,5 und 2,5 mm je μl geregelt werden. Die Konstruktion des Schreibers ist ausführlich beschrieben. K. Cruse.

Amperometrische Titrationen. *Die Eignung des Mercaptobenzothiazols für amperometrische Titrationen* wurde von A. Liberti und E. Cervone[4] untersucht, nachdem seine Verwendung für gravimetrische Bestimmungen von Cu, Bi, Pb, Hg, Tl, Ag, Au, Cd, Pt, Rh und Pd bereits von G. Spacu und M. Kuraš[5] sowie I. Ubaldini[6] eingeführt worden war. Die verwandte Apparatur entspricht der von J. J. Lingane und I. M. Kolthoff[7] angegebenen mit Verwendung einer Quecksilbertropfelektrode oder einer rotierenden Platin-Mikroelektrode. Es wurden untersucht Cd^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+} und Cu^{2+}. Nur im Falle des *Kupfers* erwies sich das Reagens für die amperometrische Titration geeignet. Sowohl bei Blei wie bei Wismut ist ein Überschuß an Reagens zur quantitativen Fällung erforderlich, und beim Cd^{++}, welches aus ammoniakalischer Lösung gefällt werden muß, hängt die zur Fällung nötige Reagensmenge von der NH_3-Konzentration ab. Mit Kupfer(II) entsteht in essigsaurer Lösung, p_H 3,7—5,9, rasch und quantitativ ein grau-grüner Niederschlag, der Chelatkomplex des Kupfer-Mercaptobenzothiazols.

Für 0,7—5,0 mg Cu in 25—50 ml beträgt die Genauigkeit der Bestimmung etwa 1%. Die Konzentration des Elektrolyten ist unwesentlich. Na, K, Ca, Ba, Co, Zn, Ni, Al in 5—10facher Menge des Kupfers stören nicht, wohl aber Cadmium und Mangan. Aus einer citrat-, tartrat- oder oxalathaltigen Lösung erfolgt die Fällung langsam und ist nur bei Überschuß des Reagenses quantitativ. Da das Halbwellenpotential des Kupfers in diesen Komplexer ebenso groß wie in essigsaurer Lösung ist, muß das verschiedene Verhalten auf der Reaktionsgeschwindigkeit des Reagenses mit den o. a. Komplexen beruhen.

Mercaptobenzothiazol kann mit Silberlösung amperometrisch titriert werden. Verwendung einer rotierenden Platin-Mikroelektrode als Indicatorelektrode ist

[1] Lingane, J. J.: Analytic. Chem. **21**, 497 (1949); vgl. diese Z. **131**, 355 (1950). — Furman, N. H.: Analytic. Chem. **22**, 33 (1950).

[2] C. r. Trav. Labor. Carlsberg, Sér. chim. **27**, 333 (1951).

[3] E.N.Wise, Analytic Chemistry **23**, 1479 (1951); vgl. diese Z. **136**, 124, (1952).

[4] Atti Acad. naz. Lincei Ser. 8, **8**, 613 (1950). Istituto Chimico dell'Università die Roma, Centro di Chimica Generale del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

[5] Diese Z. **102**, 24, 108 (1935).

[6] Gazz. chim. ital. **78**, 293 (1948).

[7] Vgl. z. B. diese Z. **128**, 313 (1948).

hier besonders günstig, weil das zur Titration verwandte Silber-Ion schon beim Potential Null bezüglich der gesättigten Kalomelelektrode einen Diffusionsstrom liefert. Um Störungen durch Chloride und Bromide auszuschalten, muß man in ammoniakalischer Lösung arbeiten und als Bezugselektrode eine unpolarisierbare Quecksilber/Quecksilberjodid-Elektrode verwenden[1], unter welchen Bedingungen die Reduktion des Silbers an der Platinelektrode auch ohne Anlegen einer Spannung erfolgt. Die NH_3-Konzentration soll 0,3 n nicht überschreiten, die Chlor-Ionenkonzentration nicht größer als 0,1 molar sein. P. Schmidt.

Die amperometrische Titration kleinster Cystein- und Cystinmengen mit Kupfer(II)-lösung wird von I. M. Kolthoff und W. Stricks[2] beschrieben. In einer sulfithaltigen ammoniakalischen Lösung von Cystein werden 2 Mole Cu^{2+} unter gleichzeitiger Bildung von 1 Mol Cysteinsulfonat zu Cu^{+} reduziert. Intermediär gebildetes Cuprocysteinat wird durch Cu^{2+} wieder oxydiert. Eine cystein- oder cystinhaltige Lösung zeigt daher erst dann eine ($Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$)-Reduktionsstufe im Polarogramm, wenn mehr als 2 Mol Cu^{2+} je Mol Cystein zugegen sind.

Die Titrationsvorschrift ist folgende: 25—100 ml einer 0,05—0,025 m Ammoniumhydroxydlösung werden (unter Aufrechterhalten einer steten Belüftung mit Stickstoff) mit Cystein oder Cystin auf einen Gehalt von $4 \cdot 10^{-4}$ bis 10^{-5} m gebracht und notwendigenfalls mit weiterem Ammoniumhydroxyd neutralisiert. Sodann wird soviel 1 m Natriumsulfitlösung zugefügt, daß die Lösung 0,15—0,1 m ist. An einer mit 600 Umdrehungen je Minute rotierenden Pt-Elektrode wird sodann bei einem Cystin- bzw. Cysteingehalt von $4 \cdot 10^{-4}$ bis $8 \cdot 10^{-5}$ m mit 0,01—0,002 m Cu^{2+}-Lösung, bei kleineren Gehalten bis zu 10^{-5} m mit 0,05 m Cu^{2+}-Lösung bei —0,4 Volt[3] titriert. Die Titration wird zweckmäßig während 2 min ausgeführt und graphisch ausgewertet. Es ist vorteilhaft, Cystin vor der Titration mit einigen Tropfen Na-Amalgam in 0,05 n Salzsäure oder Schwefelsäure zu reduzieren, indem man die Lösung 1,5 Std sich selbst überläßt.

Gemische von Cystin und Cystein werden durch Titration mit und ohne vorherige Reduktion analysiert. Enthält das Gemisch relativ sehr wenig Cystein, so wird dieses besser mit Silberlösung titriert[4].

Die Kupferlösung wird durch Auflösen reinsten metallischen Kupfers in 6 n Salpetersäure hergestellt; mit etwas Schwefelsäure wird abgedampft und in Wasser aufgenommen. Elektrolytisch oder jodometrisch wird ein Gehalt von 0,05—0,01 m Cu^{2+} eingestellt. Zur Titration wird die Lösung auf einen Gehalt von 0,5—1 m Ammoniumhydroxyd und anschließend auf einen solchen von 0,05 bis 0,025 m Natriumsulfit gebracht. Die Lösung muß innerhalb 2 Std zur Titration verwendet werden.

Unter diesen Bedingungen können noch 60 μg Cystin in 25 ml mit einer Genauigkeit von —1 bis —2% erfaßt werden, größere Mengen entsprechend genauer. Für die Genauigkeit ist wesentlich, daß das angegebene Verhältnis von Ammoniumhydroxyd und Natriumsulfit eingehalten wird. Der Titrationsendpunkt ist dann von ausgezeichneter Schärfe. — Ammoniumhydroxyd kann durch 0,01 m Kalilauge ersetzt werden. Allerdings ist die Reaktion dann merklich verzögert und der Titrationsendpunkt weniger ausgeprägt.

---

[1] Sartori, G. u. A. Liberti: J. Electrochem. Soc. **97**, 20 (1950).

[2] Analytic. Chemistry **23**, 763 (1951). Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn.

[3] Gemessen gegen die ges. Kalomelelektrode.

[4] R. Benesch und R. E. Benesch: Arch. Biochem. **19**, 35 (1948); vgl. diese Z. **134**, 464 (1951/52). — I. M. Kolthoff and W. Stricks: J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1952 (1950).

Cd und Zn stören nur bei einem Gehalt von über 10^{-3} m. Bei sehr kleinem Cystein- oder Cystingehalt (unter 10^{-4} m) treten bei 10fachem Zn-Überschuß Fehler von $\pm 4\%$ auf. Jodide stören nicht, Co stört dagegen sehr. K. Cruse.

Die amperometrische Titration von Thiosulfat, Jod und dreiwertigem Arsen an einer Vibrier-Elektrode haben E. D. Harris und A. J. Lindsey[1] beschrieben. Bei in üblicher Weise vorgelegtem Potential wird die Änderung des Diffusionsstromes im Verlauf der Titration zwischen einer gesättigten Kalomelelektrode und einer Platin-Elektrode gemessen, die aus einem 2 mm langen und 0,5 mm starken Platinstift besteht, der mittels eines elektromagnetischen Erregers in derartige Schwingungen versetzt wird, daß die Amplitude des Stiftes 3 mm übersteigt. 10^{-4} n Jodlösung wird in 1 n Salzsäure, die 0,004 n an Jodkalium (als Leitsalz) ist, am besten bei + 0,05 bis 0 Volt titriert. Der Diffusionsstrom ist dann bei einem Jodgehalt der Lösung zwischen 2,5 und $7{,}5 \cdot 10^{-5}$ n der Konzentration streng linear proportional. Bei Extrapolation auf die Stromstärke Null tritt ein Fehler von 0,3% auf, so daß für genaueste Titrationen die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionsstroms unter $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ n gemessen und als Eichwert benutzt werden muß. Bei Titration mit Thiosulfat sinkt der Diffusionsstrom auf Null ab und bleibt Null, auch wenn ein Thiosulfatüberschuß bis zu einem Gehalt von 0,01 n vorliegt.

Wird Thiosulfat (0,001 n) in neutraler Lösung mit 10^{-4} n Jodlösung titriert, die 0,1 n an Kaliumchlorid und 0,004 n an Jodkalium ist, muß übertitriert und der Äquivalenzpunkt rückwärts extrapoliert werden. Auch in natriumbicarbonathaltiger Lösung (0,1 n KCl, 0,1 n $NaHCO_3$ und 0,004 n KJ) erhält man im gleichen Konzentrationsbereich (0,001 n Thiosulfat oder 0,001 n Natriumarsenit) Werte, die bei 10 ml Jodlösung nur um etwa 0,01—0,02 ml von Vergleichstitrationen mit Stärke als Indicator abweichen.

Ebenso genau sind entsprechende bromometrische Bestimmungen von *Antimon und Arsen*[2], die mit einem Fehler von nur $\pm$ 0,1% gelingen, wenn sie in der gleichen Anordnung bei + 0,2 Volt ausgeführt werden. Der Bereich direkter Proportionalität zwischen Diffusionsstrom und Konzentration ist soviel größer, daß direkt auf den Nullpunkt extrapoliert werden kann. Umgekehrt sind daher bei Titration von 10^{-3} n Lösungen von Sb und As mit 0,01 n Kaliumbichromatlösung, die 1 n an Salzsäure und 0,05 n an Kaliumbromid ist, die Äquivalenzpunkte aus einem ausgeprägten Diffusionsstrom-Anstieg ablesbar. K. Cruse.

Coulometrische Titrationen. Eine völlig *automatische coulometrische Titration von Säuren und Basen* wird von D. D. de Ford, C. J. Johns und J. N. Pitts[3] beschrieben. Unter Beibehalten eines früher beschriebenen[4] Prinzips der Titration mit außerhalb des Titrationsgefäßes durch Elektrolyse erzeugten Wasserstoff- bzw. Hydroxyl-Ionen wird folgendermaßen titriert:

Die Titrierflüssigkeit, aus der Hydroxyl-Ionen entwickelt werden sollen, z. B. eine Natriumsulfatlösung, durchfließt mit 0,1 ml Geschwindigkeit je Sekunde ein elektrisch gesteuertes Sperrventil, gelangt dann in die Generatorzelle, in der laufend Hydroxyl-Ionen erzeugt werden, und weiter in das Titrationsgefäß mit Rührer, in dem der Endpunkt der Titration mittels einer Glaselektrodenkette an

[1] Analyst. (Lond.) **76**, 647 (1951). John Cass College, London, E. C. 3.

[2] Harris, E. D. und A. J. Lindsey, Analyst. (Lond.) **76**, 650 (1951). John Cass College, London E. C. 3.

[3] Analytic. Chemistry **23**, 941 (1951). Northwestern University, Evanston, Ill.

[4] de Ford, D. D., J. N. Pitts u. C. J. Johns: Analytic Chemistry **23**, 938 (1951) und Proc. National Acad. Sci. U. S. **36**, 162 (1950).

einem p_H-Meßgerät angezeigt wird. Der zur Elektrolyse benötigte Strom wird in einem Regler mit batteriegespeistem Verstärker automatisch konstant gehalten. Der Regler liegt im Nebenschluß und ist somit auch für höhere Stromstärken im Generator (bis zu 500 mA) mit nur einer Röhre zuverlässig wirksam. Sind hinreichende Mengen Hydroxyl-Ionen entwickelt und zugeflossen, so zeigt das p_H-Meßgerät eine ganz bestimmte Zellspannung an. Ein angeschlossenes Spiegelgalvanometer lenkt dann einen Lichtstrahl in eine derartige Stellung, daß eine Photozelle belichtet wird und als Folge der Elektrolysestrom über ein Relais abgeschaltet, das Sperrventil betätigt und gleichzeitig die Zeit des Stromflusses gestoppt wird. Aus dem Produkt von Stromstärke und Zeit kann dann der Säuregehalt der Probelösung leicht ermittelt werden, bei stets konstanter Stromstärke sogar allein aus der Zeitmessung.

Der Titrierfehler liegt bei Titrationen von 1 mVal in etwa 150 ml Lösung bei 0,2—0,3%. Bei besonderer Sorgfalt können mit der beschriebenen Apparatur auch fast 10fach größere Genauigkeiten erreicht werden.

C. N. Reilley, W. D. Cooke und N. H. Furman[1] verwenden *für coulometrische Titrationen* als Stromquelle ein 3-Röhrengerät, das bei einem Stromfluß von 150 mA auf 0,1‰ konstant arbeitet, elektronisch gesteuert ist und sich daher durch besonders hohe Reguliergeschwindigkeit auszeichnet. Es dürfte ähnlichen Geräten von Trishin[2], Lingane[3] mit teilweise mechanischer Regulierung oder den komplizierteren Anordnungen nach Elmore und Sands[4], Gittings[5] und de Ford, Johns und Pitts[6], vor allem auch bei Titration mit höheren Stromstärken, überlegen sein, auch wenn es nicht, wie die letztgenannte Anordnung, vollautomatisch arbeitet. Die Schaltung und Ausstattung der Apparatur ist auf dem Prinzip aufgebaut, daß eine an einen konstanten Widerstand angelegte hochkonstante Spannung stets auch einen konstanten Strom liefern muß. Im einzelnen muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Mit dieser Anordnung haben N. H. Furman, W. D. Cooke und C. N. Reilley[7] *Eisentitrationen mit elektrolytisch erzeugten Ce^{4+}-Ionen* ausgeführt.

Hierzu werden 20 ml gesättigter (12%iger) Cer(III)-sulfatlösung mit 5 ml 18 n Schwefelsäure in das Titrationsgefäß eingefüllt, mit Kohlensäure von Luft befreit und mit der zu titrierenden Ferrosulfatlösung (0,1 n) versetzt. An einer ebenfalls im Titrationsgefäß befindlichen Platin-Indicatorelektrode wird sodann der Verlauf der Titration (wie bei einer potentiometrischen Bestimmung) gegen eine Quecksilbersulfatelektrode verfolgt, mit dem Unterschied, daß das Oxydationsmittel unmittelbar im Titrationsgefäß elektrisch erzeugt wird, indem Strom konstanter Stärke an 2 im Titrationsgefäß befindliche Platinelektroden gelegt wird. Als Anode dient hierbei ein größeres Blech von 2,5 × 2,5 cm, als Kathode ein kleineres von 1 × 2 cm, das sich aber in 15%iger Ammoniumsulfatlösung befindet und durch ein Diaphragma von 100—250 Ohm Widerstand bei 100 mA Stromfluß getrennt ist. Einschalten des Stromes und Abschalten bei Erreichen des Äquivalenzpunktes

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1030 (1951). Princeton University, Princeton, N. J.

[2] Trishin, F. I.: Ž. anal. Chim. **3**, 21 (1949) [Russisch].

[3] Lingane, J. J.: Analytic. Chemistry **21**, 497 (1949); vgl. diese Z. **131**, 355 (1950).

[4] Elmore, W., and M. Sands: „Electronics. Experimental Techniques". New York: McGraw-Hill Book Co. 1949.

[5] Gittings, H. T.: Atomic Energy Comm., Document AECD-1908 (1948).

[6] de Ford, D. D., C. J. Johns u. J. N. Pitts: Analytic. Chemistry **23**, 941 (1951); vgl. diese Z. **136**, 127 (1952).

[7] Analytic. Chemistry **23**, 945 (1951). Princeton University, Princeton, N. J.

werden elektrisch gestoppt, so daß aus Stromstärke und Dauer des Stromflusses das Analysenergebnis berechnet werden kann.

Bei 24 Titrationen und einem Eisengehalt zwischen 5 und 50 mg betrug der mittlere Fehler 0,7‰.

Die coulometrische Bestimmung organischer Säuren neben großen Mengen Mineralsäuren haben W. N. Carson und Roy Ko[1] näher untersucht. Die Entwicklung der zur Titration benötigten Hydroxyl-Ionen kann durch Wasserelektrolyse in getrennten Elektrodenräumen und Verbindung durch eine Salzbrücke oder nach J. J. Lingane und L. A. Small[2] mit einer Silberanode und Verwendung von Alkalihalogenid als Elektrolyt erfolgen, wobei Silberhalogenid entsteht und die Anwendung von Salzbrücken fortfällt, welche sich bei Mikrotitrationen oft nachteilig auswirken. Da der Widerstand der Silberanoden unter diesen Umständen aber mit der Zeit wächst, die Anoden daher des öfteren gereinigt werden müssen, ist oft die Verwendung von Salzbrücken vorteilhafter. Die beschriebenen Titrationen wurden wie folgt ausgeführt:

Die Hydroxyl-Ionenerzeugung erfolgt an einer Platinkathode im Titrationsgefäß, während die Platinanode (in verdünnter KCl-Lösung) durch eine Brücke aus gesättigter KCl-Lösung und Agar-Agar getrennt ist. Bei Ein- und Abschalten des Stroms — als Stromquelle dient ein früher beschriebenes elektronisch geregeltes Gerät[3] — wird gleichzeitig ein elektrischer Zeitnehmer betätigt. — 400 μl der Probelösung werden mit frisch destilliertem 70%igen Isopropylalkohol zu 5 ml ergänzt. Nach Zusatz eines Tropfens 0,1 m LiCl-Lösung wird zunächst mit großer Stromstärke (10—15 mA) unter Rühren so lange titriert, bis an einer Hilfskette (Ag/AgCl-Glaselektrode) eine p_H-Änderung von etwa 1,5 gemessen wird, d. h. bis die Mineralsäure etwa neutralisiert ist. Die Stromstärke wird dann auf 3 mA erniedrigt und bei Mengen über 0,3 g Essigsäure je Liter jeweils 10 sec elektrolysiert, die Einstellung der entsprechenden p_H-Änderung abgewartet (etwa 2 min) und abgelesen, bevor erneut 10 sec elektrolysiert wird. Bei geringerem Säuregehalt wird nur je 5 sec elektrolysiert.

Auf diese Weise werden sehr gut reproduzierbare und ausgeprägte Titrationskurven mit 2 Wendepunkten erhalten. Die Differenz der gemessenen Elektrolysezeiten zwischen beiden liefert den Gehalt an organischer Säure. In gleicher Weise können Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure, auch Oxalsäure und Adipinsäure titriert werden. Schwache Mineralsäuren — vor allem CO_2! — stören naturgemäß erheblich. In reiner wäßriger Lösung lassen sich starke und schwache Mineralsäuren ebenso wie organische Säuren einzeln vorzüglich titrieren.

Hochfrequenztitrationen. Hochfrequenztitrationen in einer Brückenmethode und unter Verwendung handelsüblicher amerikanischer Geräte werden von J. L. Hall und J. A. Gibson[4] beschrieben. Die Verwendung einer Impedanz-Meßbrücke ermöglicht die direkte Bestimmung der Änderung von Scheinleitwert, Blindleitwert und Wirkleitwert einer Zelle, in der titriert wird, so daß bei gegebener Konzentration der Lösungen verschiedener zu bestimmender Substanzen eine Abstimmung auf optimale Versuchsmeßgrößen nicht unbeträchtlich erleichtert wird. Als Titrationszelle wird ein Glastubus (25 × 110 mm) verwendet, um den 2 Kupfer-

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1019 (1951). Hanford Works, General Electric Co., Richland, Wash.

[2] Analytic. Chemistry **21**, 1119 (1949); vgl. diese Z. **132**, 134 (1951).

[3] Carson, W. N.: Analytic. Chemistry **22**, 1565 (1950); vgl. diese Z. **134**, 38 (1951).

[4] Analytic. Chemistry **23**, 966 (1951). West Virginia University, Morgantown, W. Va.

bänder von 22 mm Breite im Abstand von 25 mm außen aufgelegt sind und zwischen denen die Leitwertänderungen bei Titration beobachtet werden.

An Titrationen von Salzsäure mit Natronlauge wird der Einfluß der Frequenz auf Titrationskurven eingehend untersucht, die entstehen, wenn kapazitiver Widerstand bzw. Wirkleitwert nach Zugabe von Titrierlösung von den entsprechenden Werten für die Ausgangslösung abgezogen und diese Differenzen gegen den Verbrauch aufgetragen werden. In gleicher Weise wird die Abhängigkeit der Titrationskurven von der Absolutkonzentration untersucht. Auch Beispiele für eine Fällungstitration (AgSCN) und eine Carbonat-Bicarbonat-Titration sind gegeben. Stets ist der Äquivalenzpunkt unabhängig von der Frequenz und Absolutkonzentration einwandfrei erkennbar, trotzdem das Kurvenbild in bisher unerklärter Weise stark von der Wahl der Frequenz und der Art der ausgeführten Titration abhängt. Die Genauigkeit der Titration ist allein durch die Bürettenteilung begrenzt.

F. W. Jensen, G. M. Watson und L. G. Vela[1] haben untersucht, wie weit die *Hochfrequenztitration zur Gesamt-Härte-Bestimmung von Wässern* herangezogen werden kann. In einem früher beschriebenen Titrimeter[2], bei dem die Verstimmung eines Oszillatorkreises auf Grund seiner bei Titration veränderten Induktion gemessen wird, läßt sich Calciumchlorid mit etwa 0,2 n äthylalkoholischer Standard-Seifenlösung auf 3% genau, d. h. mit der in Standardmethoden üblichen Genauigkeit, titrieren. Magnesium ist nur dann zuverlässig bestimmbar, wenn es als Sulfat vorliegt. Besser gelingt die Hochfrequenztitration mit Natronlauge, allerdings nur, wenn in alkoholischer Lösung titriert wird, wodurch die Löslichkeit des Magnesiumhydroxyds herabgesetzt und eine einwandfreie Fällung erzielt wird. K. Cruse.

Ein neues Titrationsverfahren, eine differentielle polarographische Titration, wird von C. N. Reilley, W. D. Cooke und N. H. Furman[3] angegeben. Das Prinzip der Methode, die eine Umkehr des „dead-stop"-Verfahrens von Foulk und Bowden[4] bedeutet, ist folgendes: Untersucht man den Verlauf eines Polarogramms eines reversiblen Systems zwischen 2 Pt-Elektroden, wie z. B. Fe^{3+}/Fe^{2+}(I), in Abhängigkeit von der Zugabe eines zweiten (II), wie z. B. Ce^{4+}/Ce^{3+}, titriert man also gewissermaßen I mit II, so beobachtet man, daß zufolge des Hinzutretens der Cer-Stufen die Polarogramme die Nullpunktsgerade der Stromstärke-Ordinate mit wechselnder Neigung schneiden. Beobachtet man also dE/di bei konstanter, sehr kleiner Stromstärke (z. B. 2 μA), so erhält man eine der differentiellen potentiometrischen Titration sehr ähnliche Abhängigkeit zwischen der gemessenen Potentialdifferenz dE und der Zugabe von II: dE erreicht genau am Äquivalenzpunkt ein sehr ausgeprägtes Maximum.

Werden mehrere Systeme titriert, so entstehen entsprechend mehr solcher Maxima. Ist eines der Systeme irreversibel, so ist der Äquivalenzpunkt durch ein scharfes Anwachsen bzw. Abfallen der Potentialdifferenz gekennzeichnet.

Das meßtechnisch äußerst einfache Verfahren liefert am Äquivalenzpunkt beträchtlich ausgeprägtere Abhängigkeiten als die Potentiometrie, gestattet auch schnelle Titrationen, da die Potentialdifferenz sich in der Regel in 5—30 sec einstellt, und erübrigt die Verwendung einer Bezugselektrode.

---

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1327 (1951). Agricult. a. Mechanic. Coll. of Texas, College Station, Tex.

[2] Jensen, F. W., und A. L. Parrack: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 595 (1946).

[3] Analytic. Chemistry **23**, 1223 (1951). Princeton University, Princeton, N. J.

[4] J. Amer. Chem. Soc. **48**, 2045 (1926); vgl. diese Z. **86**, 260 (1931); **89**, 283 (1932); vgl. auch Delahaye, P.: Analyt. Chim. Acta **1**, 19 (1947).

Die gleichen Verfasser erläutern in einer weiteren Abhandlung[1] an einem dreidimensionalen Diagramm die engen und in den verschiedensten elektrometrischen Analysenverfahren verwendeten Beziehungen zwischen Stromstärke, Spannung und Konzentration der zu analysierenden Substanz. Je nachdem, ob Konzentration, Stromstärke oder Spannung konstant gehalten wird, lassen sich aus derartigen Diagrammen leicht die polarographischen, potentiometrischen oder amperometrischen Analysenkurven ablesen. Die theoretischen Zusammenhänge werden erörtert. Aus den übersichtlichen Diagrammen kann auch der charakteristische Verlauf der Titrationskurven nach der „dead-stop"-Methode[2] — Beobachtung bei konstantem Potential — und der neuen umgekehrten Titration bei konstanter Stromstärke ermittelt werden. Bei aus mehreren Redox-Systemen zusammengestellten Diagrammen wird die Identität des potentiometrischen und amperometrischen Titrationsendpunktes besonders anschaulich. K. Cruse.

Polarographie. *Für die Polarographie der Leichtmetalle bietet die Differentialpolarographie* nicht unbeträchtliche Vorteile, wie J. Smelik und H. Käs[3] besonders hervorheben. Die Halbstufenpotentiale der *Alkalimetalle Na, K, Rb und Cs* liegen bekanntlich so eng beieinander, daß zur Bestimmung des einen die Abwesenheit der anderen erforderlich ist, so daß eine chemische Vortrennung notwendig ist. Bei Gegenwart eines Li-Überschusses ist aber die polarographische Bestimmung eines Alkali-Ions möglich, wenn nach der von Heyrovsky[4] angegebenen Methode der Differentialpolarographie analysiert wird, d. h. wenn das Differential der Stromstärke zweier Strahlelektroden beobachtet wird, die in dieselbe Lösung tauchen. Zur Behebung des Nachteils, daß in stark alkalischer Lösung zu messen ist, in der gewisse organische Alkalisalze zuweilen unlöslich sind, wird vorteilhaft nach der Methode von Semerano[5] gemessen, wobei 2 gegeneinander geschaltete Tropfelektroden in 2 Lösungen tauchen und die Differenz der Stromspannungskurven gemessen wird. Auf diese Weise wird die Abhängigkeit der Polarogramme vom p_H-Wert eliminiert. Als Grundlösung wird am besten eine 0,5 n Tetraäthylammoniumhydroxyd-Lösung mit etwa 1 Tropfen Phosphorsäure je Milliliter unter Zusatz schwacher organischer Säuren als Puffersubstanz verwendet.

Auch zur *Analyse auf Erdalkalien* besitzt die Differentialpolarographie mit Strahlelektroden Vorteile, wenn in 0,01—0,1 n Tetraäthylammoniumhydroxyd-Lösung gearbeitet wird, wobei Mg gefällt wird und nicht stören kann. Calcium kann in dieser Weise sogar im Überschuß von Barium, eventuell unter Phosphatzusatz, polarographiert werden. Die Mg-Bestimmung läßt sich nach Semerano besonders vorteilhaft mit Oxin durchführen, da das durch den Konzentrationsunterschied der Oxinlösung hervorgerufene Polarogramm direkt den Mg-Gehalt anzeigt.

Für die bekannt schwierige *Polarographie des Aluminiums* gewinnt man ebenfalls Vorteile bei Anwendung der Differentialpolarographie. Sie bestehen vor allem darin, daß der p_H-Wert der Lösung nicht genau eingestellt, sondern nur in beiden Lösungen gleich sein muß. Außer Tetraäthylammoniumhydroxyd und LiCl kann auch 1 n Calciumchloridlösung als Grundlösung verwendet werden, die gleichzeitig als Maxima-Unterdrücker wirkt.

V. Cieleszky und K. Lindner[6] haben *Zinn in Lebensmitteln* polarographisch nach folgendem Verfahren bestimmt: 1 g streichbare Erzeugnisse (Obstmus,

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1226 (1951). Princeton University, Princeton, N. J.

[2] siehe Fußnote auf S. 130.

[3] Österr. Chemiker Ztg. **52**, 172 bzw. 65 (1951). Elektrochem. Institut der T.H. Wien.

[4] Heyrovský, J.: Analyst **72**, 229 (1947).

[5] Semerano, G., und L. Riccoboni: Gazz. chim. ital. **72**, 297 (1942).

[6] Acta Chimica (Budapest) **1**, 343 (1951). Verpflegungswissenschaftl. Inst., Budapest.

Tomatenmark) werden mit Grundlösung (12%ige Salzsäure mit 0,2% Gelatinegehalt) auf 50 ml aufgefüllt, 5 min mit Wasserstoff belüftet und direkt zwischen —0,35 V und —0,6 V polarographiert. Bei einem Gehalt von 30—300 mg Zinn je Kilogramm Substanz ist eine Reduktion des Zinns nicht erforderlich. Auch eine Zerstörung des Versuchsmaterials vor der Analyse erübrigt sich, sofern nicht mehr als 1 g der Probe auf 50 ml aufgefüllt wird und ein Fehler von 10% zulässig ist.

Zur Zerstörung des Materials werden 5—10 g der Probe mit 5 ml Salpetersäure (65%ig) unter Umschütteln erhitzt, bis ein einheitlicher Brei entsteht, und dann tropfenweise mit 1 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Man läßt die farblose bis schwach gelbe Lösung 2mal mit je 5 ml Wasser abdampfen, füllt die erkaltete Lösung mit Grundlösung auf 50 ml auf und polarographiert. Eine chemische Vortrennung des Zinns ist in jedem Falle überflüssig.

Für die polarographische Bestimmung von Titan in Gesteinen und Mineralien haben R. P. Graham und J. A. Maxwell[1] folgendes Verfahren ausgearbeitet: Bei einem Titangehalt zwischen 0,77 und 0,05% werden Proben von etwa 1 g nach G. E. F. Lundell und J. I. Hoffman[2] im Schwefelsäure-Flußsäure-Gemisch gelöst. Die schwefelsaure Lösung wird auf 75 ml verdünnt und mit 0,15 Amp./cm² bei 4—6 Volt an der Quecksilberkathode elektrolysiert, bis eine Tüpfelprobe (nach 20—30 min) nur noch Spuren von Eisen anzeigt. Die Lösung wird dann mit 15 m Ammoniaklösung versetzt, bis Lackmus gebläut wird. Hierauf setzt man soviel 18 m Schwefelsäure und Weinsäure (in 0,5 m Schwefelsäure) zu, bis die Lösung 0,5 m an Schwefelsäure und 1 m an Weinsäure ist. Nach Belüften mit Stickstoff wird zwischen 0 und —0,8 Volt bei 25° polarographiert (Tropfzeit 5,19 sec, 1,34 mg Hg je Sekunde, so daß $m^{2/3}\, t^{1/6} = 1{,}59\ mg^{2/3}\, sec^{-1/2}$).

Das Polarogramm zeigt ohne weiteren Zusatz von Maximum-Unterdrückern eine ausgeprägte Stufe ($E_{1/2}$ = —0,3 V gegen die ges. Kalomelelektrode), deren Höhe der Ti(IV)-Konzentration direkt proportional ist. Die Analyse wird — da z. B. Fe, Cu, Cr durch Elektrolyse entfernt sind — allein durch Uran gestört, das eine U(VI)-Stufe bei —0,17 V liefert. Alle übrigen Elemente, auch Niob und Tantal, stören nicht. In $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ bis 10^{-4} molarer Lösung (was den oben angegebenen Konzentrationsverhältnissen entspricht) wird Titan auf ± 4,0% genau erfaßt. Die Ergebnisse sind genauer als bei den viel umständlicheren colorimetrischen Verfahren.

Die polarographische Bestimmung von *Chrom in Aluminiumlegierungen* ist, wie E. C. Mills und S. E. Hermon[3] gezeigt haben, in alkalischen Lösungen nur einwandfrei möglich, wenn berücksichtigt wird, daß die Stufenhöhe eine lineare Funktion der Natronlaugekonzentration ist und daß zur Unterdrückung der Maxima mindestens 1,2 ml 0,55%iger Gelatinelösung je 25 ml zugesetzt werden müssen. Zur Vermeidung von Fehlanalysen ist die Vorbehandlung der Metallprobe ausschlaggebend. Es wird folgendes Verfahren angegeben: 250 mg der Probe werden, notfalls unter Kühlen, mit 5—7 ml Säuregemisch (konzentrierte Salzsäure, konzentrierte Salpetersäure und Wasser im Volumverhältnis 5 : 3 : 2) übergossen und nach Beendigung der Reaktion mit 8,5 ml 12,5%iger Schwefelsäure versetzt. Dann wird bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen eingeengt, mit 10 ml Wasser abermals abgedampft und mit Wasser auf 10 ml aufgefüllt. Nach Zugabe von 3,0 ml 5%iger Natriumpersulfatlösung wird 1—2 min leicht gekocht. Zu

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1123 (1951). Hamilton Coll., McMaster Univ., Hamilton, Ontario, Canada.

[2] J. Res. Nat. Bur. Stand. **1**, 91 (1928).

[3] Metallurgia, Manchr. **44**, 326, 327 (1951). Research Lab., High Duty Alloys Ltd., Manchester.

genau 7,7 ml 40%iger Natronlauge wird dann die heiße oxydierte Chromlösung unter stetem Umschwenken tropfenweise zugefügt und auf 25 ml ergänzt. Die Mischung wird zusammen mit Filterflocken in 5 min zum Sieden gebracht, 1 bis 2 min gekocht und dann filtriert. Filtrat und Waschwasser sollen 40 ml nicht übersteigen. Dann wird auf 18—20 ml eingeengt (Zusatz von Siedeperlen). Die Lösung wird mit 1,5 ml 15%iger Natriumsulfatlösung versetzt, die 15 ml 0,5%ige Gelatinelösung je 100 ml enthält, und anschließend mit Wasser in ein 25-ml-Meßkölbchen übergeführt und nach Durchmischen zwischen —0,2 und —1,2 V polarographiert.

Bei Anwesenheit von mehr als 0,25% Kupfer werden 250 mg der Probe mit 5—6 ml 50%iger Salpetersäure übergossen, dann werden 8,5 ml 12,5%ige Schwefelsäure zugegeben. Das Ganze wird bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen eingeengt. Nach Abkühlen wird auf 30 ml verdünnt, mit 2 Tropfen konzentrierter Salpetersäure bis zur vollständigen Lösung gekocht und auf 25 ml eingeengt. Die warme Lösung wird sodann 20 min an der Platinnetzelektrode (25 mm Durchmesser, 18 mm hoch) mit 2 Amp. bei 4—5 V elektrolysiert. Danach wird wiederum bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen eingeengt und weiter wie oben beschrieben verfahren.

Chromgehalte zwischen 0,1 und 0,5% werden nach diesem Verfahren zuverlässig erfaßt. Ni (2,0%), Mg (3%), Fe (0,6%), Si (1,3%), Ti (0,2%), Mn (0,75%), Zn (7%), Pb, Sn und Sb als übliche Verunreinigung stören die Analyse nicht.

Eine Schnellmethode für die polarographische Bestimmung von *Molybdän in Eisen und Stahl* hat G. P. Haight jr.[1] auf der Reduktion von Überchlorsäure durch Mo(IV) aufgebaut. Hierbei werden 0,05—1 g Stahl in 15 ml konzentrierter Salzsäure und 5 ml konzentrierte Salpetersäure in der Hitze gelöst, nach Abkühlen mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und abgeraucht, ohne zur Trockne zu gelangen, und in soviel Schwefelsäure wieder aufgenommen, daß die später zu polarographierende Lösung 0,75 m an Sulfat wird. Nach Zugabe von 50 ml Wasser wird unter Erwärmen alles Sulfat gelöst, falls nötig, filtriert und das Filtrat auf 15—20 ml eingeengt. In der abgekühlten Lösung wird nun Ferrisulfat mit Zinkamalgam unter starkem Rühren zu Ferrosulfat reduziert. Damit Mo nicht zur dreiwertigen Stufe reduziert wird, erfolgt hierbei portionsweiser Zusatz von Überchlorsäure (etwa $^1/_4$ der Menge, die notwendig ist, um der zu polarographierenden Lösung einen Gehalt von 1 m Überchlorsäure zu erteilen). Nach beendeter Reduktion wird vom Amalgam abdekantiert, mit den letzten $^3/_4$ Anteilen Überchlorsäure und mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt, mit Stickstoff belüftet und polarographiert.

Das Polarogramm ($m^{2/3}\, t^{1/6} = 1{,}375\ mg^{2/3}\, sec^{-1/2}$) zeigt unter diesen Bedingungen 2 Stufen, deren zweite zwar ein vom Säuregehalt abhängiges Halbstufenpotential (zwischen 0,05 und 1,0 m H^+ liegt $E_{1/2}$ zwischen 0,37 und 0,17 Volt) besitzt, deren Diffusionsstrom jedoch hiervon unabhängig auf den Mo-Gehalt anspricht, und in sehr verdünnten Mo-Lösungen ($< 3 \cdot 10^{-5}$ m) der Mo(VI)- oder der Mo(V)-Konzentration annähernd proportional ist. Bei höheren Konzentrationen muß mit einer Eichkurve verglichen werden.

Zufolge der einer normalen Mo(V)-Reduktionsstufe gegenüber etwa 10fachen Stufenhöhe des Mo in 1 m Überchlorsäurelösung[2] können Gehalte von 10^{-6} bis 10^{-3} m, ja auch 10^{-7} m (in 5—7 m Überchlorsäure) zuverlässig bestimmt werden.

K. Cruse.

---

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1505 (1951). George Washington University, Washington, D. C.

[2] Vgl. Holtje und Geyer: Z. anorg. Chem. **246**, 265 (1941).

Über die Polarographie der Elemente der Platingruppe berichten G. Semerano und E. Gagliardo[1] in einer zusammenfassenden Arbeit unter Bezugnahme auf die „Bibliografia Polarografica“[2] des ersten Autors. H. Freytag.

Die polarographische Bestimmung von Formaldehyd in Gegenwart von Butyraldehyd führen A. S. Bogorad und S. N. Aleksandrov[3] in alkalischer Lösung aus. Es treten dabei zwei gut ausgeprägte Stufen auf. Die Höhe der ersten Stufe ist der Konzentration des Formaldehyds proportional. Die Probe wird zu einer Grundlösung, bestehend aus 10 ml 0,1 n Lithiumhydroxydlösung, die 20% Äthylalkohol enthält, und 0,5 ml 0,5%iger Gelatinelösung, zugesetzt. Der gelöste Sauerstoff stört nicht. Die Bestimmung muß sofort nach Zugabe des Aldehyds zur Grundlösung ausgeführt werden, sonst werden zu niedrige Werte gefunden, da sich Formaldehyd und Butyraldehyd zu einer erst bei höherem Potential reduzierbaren Verbindung kondensieren. Die gefundenen Werte sind von der Konzentration an Butyraldehyd etwas abhängig. Bei einem Formaldehydgehalt der Probe von 5 mg/ml wurden in Gegenwart der 3—30fachen Menge Butyraldehyd um 4—10% (relativ) niedrigere Werte gefunden als in Lösungen, die keinen Butyraldehyd enthielten. W. Antoni.

In Petroleumfraktionen gelöster Sauerstoff kann nach M. E. Hall[4] polarographisch rasch in folgender Weise bestimmt werden: Zunächst wird die Quecksilbertropfelektrode mit Wasser bekannten Sauerstoffgehalts (bestimmt nach Winkler) geeicht, um die Diffusionsstromkonstante des Sauerstoffs zu ermitteln. 20 ml einer Mischung von Methanol und Benzol im Verhältnis 3 : 1, die 4,3 g Lithiumchlorid im Liter enthält, werden hierzu 3—5 min mit Stickstoff belüftet, unter Vermeiden von Luftzutritt auf 17 ml verringert und mit 1,0 ml des Eichwassers versetzt (Sauerstoffgehalt soll bei etwa 8 Teilen je Million liegen). Mit der Capillare wird vorsichtig umgerührt und dann der Diffusionsstrom bei —1,6 Volt bestimmt. Die Lösung wird dann erneut mit Stickstoff sauerstofffrei gemacht und abermals der Diffusionsstrom ermittelt. Aus seiner Abnahme erhält man die Diffusionsstromkonstante, mit der nun in gleicher Weise Sauerstoffgehalte unbekannter Probelösungen analysiert werden. Erforderlichenfalls wird ein höherer Benzolgehalt mit neuer Eichung verwendet, so daß jedenfalls stets eine einwandfreie, klare Lösung der Probe entsteht.

Die mit dem Mischen der Grundlösung und der Probe verknüpfte Viscositätsänderung beträgt unter diesen Bedingungen etwa 15%, woraus sich als Fehler der Methode etwa 4% schätzen läßt. Die Analysen sind auf $\pm$ 2 mg Sauerstoff je Liter bei einem Absolutgehalt von 20—40 mg je Liter reproduzierbar.

Die Entfernung des in der *Polarographie von Proteinlösungen* störenden Sauerstoffs stößt auf Schwierigkeiten, da beim Durchleiten von Wasserstoff oder Stickstoff Substanzverluste auftreten können. In Anlehnung an ein Verfahren von Clark[5] wird daher von C. Tanford und J. Epstein[6] folgende Methode vorgeschlagen: In 10 ml fassenden, nach Art einer Schüttelente gebogenen Röhrchen werden je 3—4 ml der zu polarographierenden Lösung unter gelindem Wasserstoff- (bzw. Stickstoff-) Überdruck auf einer Schüttelvorrichtung 1 Std lang mit 30 Stößen je Minute geschüttelt. Nach dieser Zeit enthält die Lösung vernachlässigbar geringe

[1] Ric. Sci. **20**, 1676 (1950).
[2] Erschienen 1950 als Supplement zu der oben genannten Zeitschrift.
[3] Ž. anal. Chim. **6**, 276 (1951) [Russisch].
[4] Analytic. Chemistry **23**, 1382 (1951). Humble Oil a. Refining Co., Baytown, Tex.
[5] Clark, W. M., in: „Determination of Hydrogen Ions“. Baltimore 1928.
[6] Analytic. Chemistry **23**, 802 (1951). State Univ. of Iowa, Iowa City, Iowa, USA.

Mengen Sauerstoff, die nicht mehr stören, wie am Polarogramm einer 1%igen Lösung von Rinderserumalbumin gezeigt wird.

Enthält die Lösung keine mit Wasserstoff reduzierbaren Substanzen, so kann im Röhrchen auch ein Platinblech eingebaut werden, wodurch eine vollständige und katalytisch beschleunigte Sauerstoffentfernung erzielt wird.

Die polarographische Analyse von Vitamin C (l-Ascorbinsäure), Provitamin A (β-Carotin) und Vitamin B_1 als Hydrochlorid wird von E. Günther[1] beschrieben.

Die *Vitamin C-Bestimmung* nach K. Schwarz[2] läßt sich verbessern, wenn an Stelle eines reinen Acetatpuffers als Grundlösung ein Gemisch verwendet wird, das aus einer mit Natriumoxalat gesättigten 0,5 m Oxalsäure (p_H 6) und einer aus gleichen Teilen 1 m Essigsäure und 1 m Natriumacetatlösung bestehenden Pufferlösung (p_H 5,3) im Verhältnis 1 : 4 hergestellt ist. Der Vitamingehalt ist unter diesen Bedingungen derart stabilisiert, daß während 48 Std kein merkliches Absinken des Gehalts feststellbar ist.

Zur Extraktion von Vitamin C werden 2—5 g Substanz mit 20 ml 2%iger Oxalsäure zu homogener Masse verrieben und 5 min bei 3000 U/min zentrifugiert. Mit je 20 ml 3%iger Trichloressigsäure wird 2mal durch Zentrifugieren nachgewaschen, sämtliche Flüssigkeiten werden vereinigt und auf 100 ml aufgefüllt. 0,2—1,0 ml dieser Lösung werden mit dem Säuregemisch auf 1,0 ml aufgefüllt und zur Polarographie mit der gleichen Menge einer Elektrolytlösung versetzt, die sowohl an Essigsäure wie an Natriumacetat 0,5 Mol je Liter Methanol enthält. Bei 18 Tropfen Hg je Minute wird, bei 0,7 V beginnend, anodisch polarographiert und mit Eichaufnahmen unter genau gleichen Bedingungen verglichen. Die Stufenhöhe ist der Konzentration streng linear proportional.

Zur *β-Carotin-Bestimmung* wird, auf dem Verfahren von Heyrovský-Hasselbach[3] aufbauend, angegeben: 5 g zerkleinerte Pflanzensubstanz werden mit 25 ml Methanol und 25 ml Benzin erschöpfend extrahiert, durch einen Glasfiltertiegel (1 G 4) von ungelösten Anteilen befreit und mit soviel Wasser geschüttelt, daß das Methanol 10% Wasser enthält. Die Methanol-Phase wird mit Benzin nachgewaschen, sämtliche Benzin-Phasen werden mit Wasser vom Methanol befreit. 20 ml der Benzinlösung werden sodann über eine Trennsäule aus Aluminiumoxyd (10 cm lang, 0,5 cm Durchmesser) mit einem Gemisch von Benzin und Benzol im Verhältnis 1 : 1 chromatographiert, so daß Chlorophyll und restliche Carotinoide abgetrennt werden. Das eluierte Carotin (2 ml des Eluats) wird sodann mit 1 ml einer 1%igen Ammonnitratlösung in Methanol versetzt, mit 0,3 ml einer Lösung von 0,3 ml Eisessig und 40 mg Jod auf 10 ml Benzin *genau* 3 min jodiert und sofort, bei 0,8 V beginnend, anodisch polarographiert. Mittels entsprechend aufgenommenen Eichkurven wird dann in üblicher Weise ausgewertet. Die Carotin-Bestimmungen müssen bei künstlichem Licht ausgeführt werden. Bei Abwesenheit von Chlorophyll ist die chromatographische Trennung überflüssig, da z. B. Lycopin und Xanthophyll nach Jodieren keine polarographische Stufe liefern.

Vitamin B_1, Aneurin, läßt sich in reinen Lösungen leicht an der Chlorstufe seines Hydrochlorids polarographisch in 1%iger Calciumnitratlösung bestimmen. Ist Chloropentaminkobalt(III)-chlorid zugegen, können auch Gemische analysiert werden. Hierzu werden gleiche Teile von Lösungen, die a) 0,5719 g Chloropentaminkobalt(III)-chlorid, b) 16,05 g Ammoniumchlorid und c) 15,33 g 34%iges Ammoniak je Liter Wasser enthalten, gemischt und 2 ml dieser Mischung als Grundlösung für

[1] Pharmazie **6**, 577 (1951). Inst. f. Acker- und Pflanzenbau der Univ. Halle.
[2] Diese Z. **115**, 161 (1939).
[3] Heyrovský J. und Hasselbach, Z. f. Pflanzenzüchtung **25**, 443 (1943).

2—10 μg in 0,5 ml verwendet. Das Polarogramm wird bei 1,6 V beginnend aufgenommen und mit Eichkurven verglichen.

Zur polarographischen Bestimmung von k-Strophanthin und von Strophanthidin haben F. X. Mayer, H. Jansch und G. Machata[1] eine Vorschrift angegeben, mit der noch 0,4 mg/ml Strophanthin bzw. 0,2 mg/ml Strophanthidin quantitativ bestimmt werden können. Die Vorschrift lautet:

Als Grundlösung dienen 4,5 ml 96%iger Alkohol und 0,5 ml einer 0,5 m Tetraäthylammoniumchloridlösung. Bei einer Tropfzeit von 3 sec und einer angelegten Spannung von 3 Volt wird zwischen — 2,1 und — 2,55 V gegen die ges. Kalomelelektrode polarographiert. Die bei — 2,3 V auftretende Reduktionsstufe ist in ihrer Höhe der Strophanthinkonzentration streng linear proportional, wenn stets auf konstantes Volumen bezogen wird, d. h. unterschiedliche Volumina der Probelösung berücksichtigt werden.

Die Strophanthinstufe koinzidiert mit denen der Alkali- und Erdalkalimetalle. Da Ba und Ra ein positiveres Abscheidungspotential besitzen, stören auch diese Elemente. In derartigen Fällen muß verseift, das Aglykon ausgeschüttelt und dann polarographiert werden. Hierzu gilt folgende Vorschrift:

Die zu untersuchende Substanz wird mit 10—30 ml Wasser ausgezogen. Die Lösung wird auf einen Gehalt von 2% Salzsäure gebracht, bei 75—80° mindestens 2 Std erwärmt und sodann erschöpfend mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Extrakt wird in der Kälte mit Natriumsulfat und Tierkohle versetzt, filtriert und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 5 ml Grundlösung aufgenommen und polarographiert. Die ebenfalls bei — 2,3 V auftretende Strophanthidinstufe ist der Konzentration streng linear proportional.

Eine polarographische Bestimmungsmethode von Digitoxin und Gitoxin in Digitalis-Tinkturen und in Blut wurde von J. G. Hilton[2] ausgearbeitet. Sie wird folgendermaßen ausgeführt:

1—4 ml einer Lösung, die etwa 25 mg reines Digitoxin in 12,5 ml absol. Alkohol enthält und mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt ist, werden zu 0,5 ml einer 0,2 n Tetraäthylammoniumhydroxydlösung gefügt und mit 50%igem Alkohol zu 5 ml ergänzt. Nach Belüften mit Stickstoff (15—20 min) wird polarographiert ($E_{1/2} = -1{,}965$ V). In der gleichen Lösung zeigt auch Gitoxin eine gute Stufe, deren Halbstufenpotential bei — 1,960 V liegt. Zur Analyse eines Gemisches beider muß daher eine Trennung erfolgen, was durch Extraktion geschieht:

1 ml Digitalis-Tinktur wird hierzu mit 9 ml 0,85%iger Kochsalzlösung vermischt und mit 25—30 ml Petroläther geschüttelt. Die Petrolätherfraktion wird abgetrennt und zur Trockne gedampft (Rückstand A). Die Salzlösung, die einen sehr feinen Niederschlag enthält, wird mehrfach durch ein etwa 2 mm dickes Filter gesaugt, bis die Lösung vollkommen klar ist. Filter samt Rückstand (B) werden getrocknet.

Rückstand A wird in 0,7 ml absol. Alkohol aufgenommen, mit 9 ml 0,85%iger Kochsalzlösung versetzt und abermals mit 25—30 ml Petroläther extrahiert. Der Rückstand dieser zweiten Petrolätherfraktion wird in 5 ml absol. Alkohol aufgenommen und mit Wasser zu 10 ml ergänzt. 0,1 ml dieser Lösung werden mit 4,4 ml 50%igem Äthylalkohol und 0,5 ml 0,2 n Tetraäthylammoniumhydroxydlösung vermischt und auf Digitoxin polarographiert.

Gitoxin ist im Rückstand B enthalten, der — absolut trocken — mit 5,5 ml absol. Alkohol extrahiert wird. Der Extrakt wird ein zweites Mal zur Extraktion

[1] Mikrochemie (Wien) **38**, 59 (1951). (Chem. Lab. ger. Mediz. Univ. Wien).

[2] J. of Pharmacol. **100**, 258 (1951). Dept. of Pharmacology, School of Medicine, Univ. of Virginia, Charlottesville, Virginia.

verwendet und dann mit Wasser auf 10 ml aufgefüllt. 0,1 ml dieser Lösung wird, der Digitoxinbestimmung völlig analog, auf Gitoxin polarographiert.

Soll Digitoxin in Blut bestimmt werden, so müssen 10 ml frisches mit Oxalat versetztes Blut, mit einer bekannten Menge Digitoxin versetzt, gut durchmischt und mit 25—30 ml Petroläther extrahiert werden. Die Petrolätherfraktion wird, wieder zur Trockne gedampft und in 4,5 ml absol. Alkohol aufgenommen. Dann wird von unlöslichen Anteilen dekantiert, auf 9 ml verdünnt und wie oben polarographiert. Durch Einschalten einer Trennung des Blutplasmas durch Zentrifugieren kann Digitoxin im Plasma neben Digitoxin bestimmt werden, das aus Blutzellstoff extrahierbar ist, was nicht quantitativ gelingt.

Die gemessenen Stufenhöhen sind bei einem Gehalt zwischen 4 und 20 μg% der Konzentration linear proportional. Der Fehler liegt zwischen 2 und 5%. 0,01 μg% können nur auf $\pm$ 50% bestimmt werden. K. Cruse,

Ionenaustausch. In einer zusammenfassenden Darstellung über *Geschichte, Aufbau, Charakteristik, Eigenschaften und Anwendung der Ionenaustauscher* geht J. Büchi[1] auf einige Sonderfragen der Pharmazie und Medizin ein. — Die bekannte *Entionisierung des Wassers* führt unter Verwendung der heute zugänglichen Austauscher nicht zu einem für pharmazeutische und medizinische Zwecke verwendbaren Wasser. Der nach den Pharmakopöen maximal zulässige Verdampfungsrückstand von 1,0 mg/100 ml wird wegen der Löslichkeit der Austauscher wesentlich überschritten. Diese löslichen organischen Stoffe mit reduzierenden Eigenschaften bewirken es, daß das Wasser die Kaliumpermanganat-Probe nicht aushält. Die entionisierten Wässer sind geruchlich und geschmacklich nicht einwandfrei. — Gemeinsam mit Furrer hat der Verf. die Aufarbeitung und quantitative *Bestimmung der Chinagesamtalkaloide* bearbeitet. An dem Sulfonsäureaustauscher Duolite C 10 wird *Chinin* aus wäßrig-alkoholischer Lösung des Trockenextraktes bzw. aus sauren Drogen quantitativ gebunden. Ein Teil der gefärbten Begleitstoffe wird gebunden, ein Teil geht in den Durchlauf. Die in der Säule zurückgehaltenen gefärbten Begleitstoffe werden mit 10%igem NH_3 herausgelöst, wobei die Alkaloide im Harz gebunden bleiben. Sie können mit keinem organischen Lösungsmittel herausgelöst werden. Die Alkaloide werden dann mit 10%igem alkoholischen NH_3 quantitativ eluiert[2].

Unter Verwendung der radioaktiven Isotopen (^{24}Na und ^{42}K) untersucht W. Buser[3] die *Trennung von Alkaliionen mit Ionenaustauschern*, wobei er den Trenneffekt durch Anwendung des Komplexons *Uramildiessigsäure*[4], die nur mit Natrium und Lithium, nicht aber mit den anderen Alkalimetallen Komplexe bildet, ganz erheblich verstärkt[5]. Der Verlauf der Trennung wird durch Messung der Radioaktivität in den abfließenden Lösungen verfolgt. Eine genaue Vorschrift für analytisches Arbeiten wird nicht mitgeteilt.

Aus den Angaben in der Arbeit ergibt sich etwa folgende *Arbeitsvorschrift*. Der Kationenaustauscher Amberlite IR 120 wird im Mörser zerstoßen und die Siebfraktion zwischen 30 und 50 Maschen/cm verwendet. Nach Abschlämmen des

[1] Arzneimittel-Forsch. **1**, 247 (1951). Pharmazeut. Inst. d. Eidgenöss. Techn. Hochschule, Zürich.

[2] Siehe auch A. Jindra und J. Pohorsky, J. of. Pharmacy **2**, 361 (1950); **3**, 344 (1951); vgl. diese Z. **134**, 397 (1952); **135**, 292 (1952).

[3] Helv. Chim. Acta **34**, 1635 (1951). Inst. f. anorg., analyt. u. physikal. Chemie d. Univers. Bern.

[4] G. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta **29**, 364 (1946).

[5] Siehe auch J. Beukenkamp und W. Rieman III, Analytic. Chemistry **22**, 582 (1950); vgl. diese Z. **133**, 211 (1951) und R. Wickbold, diese Z. **132**, 401 (1951).

anhaftenden Mehles wird das Harz mit 2 n Salzsäure gründlich ausgewaschen. Dann wird es mit Wasser gespült und mit 0,2 n Natronlauge behandelt, bis keine Laugenaufnahme mehr erfolgt. Schließlich wird das Harz nochmal mit 2 n Salzsäure von Natrium und mit Wasser von HCl befreit und an der Luft getrocknet. Der Austauscher wird nun in der Tetramethylammonium-Form übergeführt, indem die nötige Menge in einer Kunstharz- oder Quarzflasche etwa 12 Std lang mit einem Überschuß an 0,2 n $(CH_3)_4NOH$ geschüttelt und dann durch Dekantieren mit Wasser bis zur annähernd neutralen Reaktion ausgewaschen wird. Als Austauschersäule benutzt Buser Quarz-, Pyrex- oder Plexiglasrohre von 60 mm Höhe und 10 mm Durchmesser. Für analytische Trennungen dürfte diese Abmessung zu klein sein, falls nicht im Mikromaßstab gearbeitet werden soll. Vor der Adsorption der Alkalionen wird die Säule mit der Elutionslösung vorgewaschen, bis die ausfließenden Anteile denselben p_H-Wert erreichen, wie die einfließende Lösung. Die Durchflußgeschwindigkeit beträgt 3 ml/cm²/min. Wird z. B. eine Lösung mit 0,2 mval Na^+ und 0,1 mval K^+ unter Zusatz von 0,1 m Tri-tetramethylammonium-uramildiacetat und dem p_H-Wert 11 auf die vorbereitete Säule gebracht, so befindet sich Na^+ in den ersten 60 ml Durchlauf, während K^+ auf der Säule gebunden bleibt und durch 2 n Salzsäure herausgelöst werden kann.

Die Herstellung natriumfreier Uramildiessigsäure erfolgt durch Behandlung mit einem Kationenaustauscher (Ionac C 240) in der H^+-Form[1], Einengung der Lösung im Vakuum und Auskristallisieren der Säure. Wegen der Schwerlöslichkeit der freien Säure muß die Säule auf 60° geheizt werden.

Zur Reinigung des Tetramethylammoniumhydroxydes (aus dem Bromid durch Umsetzung mit Silberoxyd gewonnen) von Na^+ wird die Lösung über eine Säule mit natriumfrei gewaschenem Amberlite IR 120 in der H^+-Form filtriert. Wenn der Austauscher durch die freie Base neutralisiert ist, fließt die freie Base rein hindurch, während Na^+ (und Spuren Ag^+) zurückgehalten werden. Wenn das Na^+ durchbricht, wird die Säule völlig regeneriert und sie ist dann wieder verwendungsfähig.

Auf sehr einfache Weise kann die *Trennung der Borsäure vom Ammonium-Ion und von Kationen* (wie Zn^{++}, Ni^{++}, Fe^{3+} Al^{3+}), die die gewöhnliche acidimetrische Titration in Gegenwart von z. B. Mannit stören, nach G. Brunisholz und J. Bonnet[2] *mit Hilfe von Kationenaustauschern* erfolgen. Die Verf. verwenden Amberlite IR 120 in der H-Form (Korngröße 0,3—0,4 mm) in einer Menge von etwa 30 ml mit einer Austauschkapazität von etwa 65 mval. — Die schwach saure Probelösung (p_H 1 bis 5) läßt man durch die Austauschersäule laufen und wäscht mit 180—200 ml CO_2-freiem Wasser nach. Zu dem Durchlauf gibt man 20—30 Tropfen Mischindicator (40 ml 0,02%iges Methylrot [in 60%igem Alkohol] und 15 ml 0,05%iges Methylenblau [in 60%igem Alkohol]) und neutralisiert mit carbonatfreier 0,1 n Natronlauge bis zum Umschlag des Mischindicators. Nach Zugabe von 1 ml 1%iger alkoholischer Phenolphthaleinlösung und 15 ml Invertzuckerlösung nach Gilmour[3] titriert man mit 0,1 n Natronlauge bis zum Umschlag des Phenolphthaleins (1. Umschlagsfarbe: kaum wahrnehmbares Grau, 2. Umschlagsfarbe: ziemlich blasses Graublau). 1 ml 0,1 n Natronlauge entspricht 0,1 mval H_3BO_3 = 1,082 mg B. — Wenn der Durchlauf stark sauer ist, ist es vorteilhaft, ihn zuerst mit n-Natronlauge teilweise zu neutralisieren, ehe man den p_H-Wert der Lösung gegen den Mischindicator einstellt.

[1] Siehe dazu R. Klement, Z. anorg. Chem. **260**, 267 (1949).

[2] Helv. chim. Acta **34**, 2074 (1951). Labor. f. anorg. u. anal. Chemie d. Universität Lausanne.

[3] B. Gilmour, Analyst **46**, 3 (1921); I. M. Kolthoff, Volumetric Analysis, Bd. II, S. 115 (Interscience Publ. 1947).

Die Invertzuckerlösung muß neutralisiert sein, ehe sie zugefügt wird. Hierzu werden 15 ml der Lösung mit 15 ml CO_2-freiem Wasser verdünnt, dann fügt man einige Tropfen Phenolphthalein-Lösung und danach 0,1 n NaOH-Lösung bis zur Rosafärbung zu. Alle Reagenzien, auch das destillierte Wasser, müssen absolut CO_2-frei sein. Die Fehler bei Anwesenheit der oben angeführten Ionen betragen bei Mengen von 88—32 mg B_2O_3 von — 0,45 bis + 0,62%.

Die Trennung von (künstlich radioaktivem) *Zirkonium und Hafnium* mittels des Kationenaustauschers Dowex 50 beschreibt B. A. J. Lister[1]. Die vom Austauscher gebundenen Metalle werden mit n H_2SO_4 eluiert, wobei zuerst das Zirkonium in Freiheit gesetzt wird. Das aus den Lösungen gewonnene ZrO_2 wies bei spektrographischer Prüfung einen Gehalt $< 0{,}01\%$ Hf auf. Das Verfahren läßt sich wohl auch für analytische Trennungen anwenden. Wegen diesbezüglicher Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. R. Klement.

Papierchromatographie. H. H. Strain und J. C. Sullivan[2] berichten eingehend über Analysen mittels Papierchromatographie im elektrischen Feld, in einem „Elektro-Chromatograph". Wird nicht allein das Phänomen einer eindimensionalen selektiven chromatographischen Adsorption ausgenutzt, sondern die chromatographische Trennung gleichzeitig mit der unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen im elektrischen Feld als Trennung in zweiter Dimension verknüpft, so erschließt sich ein überaus großes Anwendungsgebiet des Verfahrens für analytische Zwecke.

Der Elektro-Chromatograph ist folgendermaßen konstruiert: Ein Filtrierpapier (ca. 20 × 20 cm) wird an seinen seitlichen Kanten mit einer gesättigten Lösung von Paraffin in Tetrachlorkohlenstoff oder Petroläther getränkt und anschließend an der Luft getrocknet. Das in dieser Weise seitlich imprägnierte Blatt wird dann zwischen zwei Glas- oder (durchsichtige) Kunststoff-Platten gelegt und zusammen mit zwei als Elektroden dienenden Platindrähten, die längs den imprägnierten Kanten liegen, eingespannt. Aufrecht gestellt kann diesem Elektro-Chromatograph von oben her Waschflüssigkeit aufgegeben werden, die unten eventuell an einzelnen Papierstreifen abläuft. Für eine kontinuierliche Trennung wird die Analyse-Lösung zweckmäßig in der Mitte aufgegeben, wobei eine Verteilung auf die gesamte obere Kante durch geeignete Imprägnierung verhindert wird. Das Gerät faßt etwa 60 ml Waschflüssigkeit, eine Menge, die auch in etwa 20 min abtropfen soll.

Zur analytischen Trennung müssen Papierdimension, angelegte Spannung, die Stromstärke, Waschflüssigkeit, ihre Reaktion an den Elektroden sowie Konzentration und elektrische Eigenschaften der Ionen, ihre Adsorbierbarkeit und eine Komplexreaktion mit der Waschflüssigkeit berücksichtigt und aufeinander abgestimmt werden. In den meisten Fällen ist ein Stromfluß von 50—100 mA bei einer anliegenden Spannung von 160—400 Volt am zweckmäßigsten. Als Waschmittel eignen sich besonders schwache Säuren und Basen, die zufolge ihrer relativ geringen Leitfähigkeit in höherer Konzentration als Salze anwendbar sind und eine beträchtliche Variation des p_H-Wertes ohne wesentliche Änderung der Leitfähigkeit der Zelle auszuwählen erlauben. Gleichzeitig kann vermieden werden, daß — wie bei Salzlösungen — im Bereich der Elektroden saure und basische Bereiche entstehen, die eine Trennung und Identifizierung oft stören.

Kationen werden in der Regel aus Säure- oder Salz-Lösungen nur schlecht, aus basischen Lösungen hingegen sehr stark adsorbiert. Die Wahl des Waschmittels ist daher entscheidend für die Ausführung der Trennung. Hinzu kommt, daß die

[1] J. Chem. Soc. (Lond.) **1951**, 3123. Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Berks.

[2] Analytic. Chemistry **23**, 816 (1951). Argonne Nat. Laborat., Chicago, Ill.

Wanderung der Ionen im elektrischen Feld vom Lösungsmittel und vom Ausmaß ihrer Adsorbierbarkeit abhängt, während die Eluierbarkeit allein von letzterer bestimmt wird. Elektrischer und chromatographischer Trennfaktor sind somit verschieden und anliegende Spannung sowie Durchflußmenge können nicht unabhängig voneinander gewählt werden. Scheitert eine Trennung daran, daß der elektrische Faktor nicht hinreichend abgestimmt werden kann, muß die Ionenbeweglichkeit durch Oxydieren, Reduzieren, durch Komplex- oder Chelatbildung vor der Trennung in erwünschter Weise verändert werden.

Aus ammoniakalischer Lösung sind Trennungen des *Silbers von Cu oder Ni*, des *Nickels von Cu oder* CrO_4, des *Eisens von Al*, ferner die Trennungen *Ag, Ni, Cu und Fe* sowie *Methylorange* und *Phenolphthalein* ausgeführt worden. *Ag und Cu*, ferner *As, Sn und Sb* lassen sich auch in schwach saurer Lösung einwandfrei trennen. Ungefärbte Ionen können in üblicher Weise durch Besprühen oder Begasen sichtbar gemacht werden. Auch kann dem Waschmittel zuweilen direkt das Identifizierungsreagens zugesetzt werden. K. Cruse.

Die quantitative Auswertung von Papierchromatogrammen behandelt eine Arbeit von K. Miyaki, K. Satake und M. Hayashi[1], in der die Beziehung zwischen der Fleckenlänge und der Substanzmenge untersucht wird. Abweichend von den Ergebnissen von Fisher u. Mitarb.[2], nach denen eine lineare Funktion zwischen der Fleckenlänge und dem Logarithmus der Konzentration besteht, stellen die Verf. folgende neue Beziehung fest:

log (Fleckenlänge auf dem Chromatogramm — Fleckenlänge auf dem Startpunkt) = log (Fleckenvergrößerung beim Chromatographieren)
$= K_1 \times \log$ (Substanzmenge) $+ K_2$, wobei K_1 und K_2 Konstanten der Substanz und des Lösungsmittels sind. Für die Praxis empfehlen die Verfasser eine einfachere graphische Methode. Die Fleckenlänge wird als Ordinate, der Logarithmus der Verdünnung der Analysenlösung als Abszisse aufgetragen, z. B. die stärkste Konzentration bei 1, die 4. Verdünnung bei log 40 = 1,62, die 20. Verdünnung bei log 200 = 2,30. Dabei ergibt sich eine lineare Beziehung, die zur quantitativen Auswertung von Papierchromatogrammen geeignet ist, wie an mehreren Beispielen (Histamin, Aminosäuren, Streptomycin) gezeigt wird.

Den Einfluß des p_H*-Wertes auf die Papierchromatographie der Aminosäuren* studierten A. J. Landua, R. Fuerst und J. Awapara[3], indem sie Aminosäurelösungen definierter p_H-Stufen mit Phenol, n-Butanol und 2,4-Lutidin chromatographierten. Die Abhängigkeit des R_f-Wertes und der Fleckengröße vom p_H-Wert der Analysenlösung wird in zahlreichen Diagrammen veranschaulicht.

Zur papierchromatographischen Trennung von Alkoholen führen T. Kariyone und Y. Hashimoto[4] diese in ihre Kalium-Xanthogenate über, indem wenige Tropfen des Alkohols in einem kleinen Reagensglas mit 0,5 ml CS_2 und 0,1 g gepulvertem KOH einige Minuten geschüttelt werden. Die flüssige Phase wird in ein anderes Reagensglas dekantiert, abgedunstet und der Xanthogenrückstand in einem Tropfen H_2O gelöst. Die Lösung wird nach der aufsteigenden Methode mit alkalischem Butanol (2% KOH) entwickelt; Laufzeit etwa 20 Std. Die Xanthogenate erscheinen

[1] J. Pharmaceut. Soc. Japan **71**, 249 (1951). (Departement of Microbiological Chem., Inst. of Putrefraction Rese., Chiba University, Inohana Chiba.)

[2] Nature **161**, 764 (1948); **164**, 183 (1949); vgl. diese Z. **135**. 62 (1952).

[3] Analytic. Chemistry **23**, 162 (1951). M. D. Anderson Hospital for Cancer Res., Univ. of Texas, Houston, Tex.

[4] Nature (Lond.) **168**, 511 (1951).

im UV-Licht als dunkelbraune Flecken; mit GROTES Reagens[1] geben sie Gelb- oder Blaufärbung. Bei festen Alkoholen wird das Xanthogenat in Formamid gelöst; dabei entstehen die entsprechenden Ammonium-Xanthogenate: $ROCSSK + HCONH_2 + H_2O = ROCSSNH_4 + HCOOK$. Zum *Nachweis von Spuren Methanol in Äthanol* werden wenige Milliliter davon wie oben behandelt und die Xanthogenatlösung chromatographiert. Mit GROTES Reagens erscheinen gelbe Flecken, deren Farbe bei Methanol bestehen bleibt, bei Äthanol nach ½ Std braun wird. 0,1% Methanol in Äthanol ist leicht nachweisbar. Erfassungsgrenze: 18 μg Methanol, 25 μg Äthanol. R_f-Werte: *Methanol* 0,23, *Äthanol* 0,35, *iso-Propanol* 0,44, *iso-Butanol* 0,54, *n-Butanol* 0,55, *iso-Amylalkohol* 0,62, *Benzylalkohol* 0,45, *Octylalkohol* 0,17, *Cyclo-hexanol* 0,04, *Äthylenchlorhydrin* 0,91.

Den Nachweis und die Trennung von Aldehyden, Ketonen und Alkoholen führen R. G. RICE, G. J. KELLER und J. G. KIRCHNER[2] papierchromatographisch nach der Reagensglasmethode von L. B. ROCKLAND und M. S. DUNN[3] durch. *Aldehyde und Ketone* werden in die 2,4-Dinitrophenylhydrazone übergeführt und mit einem der folgenden Lösungsmittel entwickelt: 1. 5% Äther in Petroläther (Kp. 65 bis 110° C). 2. 50 ml 30 vol%iges wäßriges Aceton + 1 ml Petroläther (Kp. 20° bis 40° C). 3. 30% Tetrahydrofuran in Petroläther (Kp. 65—110° C). Papiersorten: WHATMAN Nr. 1, Schleicher & Schüll (amer.) Nr. 598 mit Kieselsäure imprägniert[4], und Nr. 507. Reagens: 10% KOH in H_2O. Zum Aufsprühen der Reagenslösung wird eine Sprühpistole empfohlen, da beim Gebrauch der üblichen Zerstäuber unter Umständen verwaschene Flecken entstehen. *Alkohole* werden in die 3,5-Dinitrobenzoate übergeführt und nach derselben Methode entwickelt. Als Lösungsmittel dienen: 1. 20 ml Dioxan + 80 ml H_2O. 2. 52 ml 30 vol%iges wäßriges Aceton + 1 ml Methanol. 3. 40 ml Isopropanol + 60 ml H_2O. 4. 30 ml Pyridin + 70 ml H_2O. 5. 2 ml Methanol + 98 ml Petroläther (Kp. 20—40° C). Papiersorten: WHATMAN Nr. 1, Schleicher & Schüll (amer.) Nr. 598 mit Kieselsäure imprägniert, Nr. 597 und Nr. 598. Zur Sichtbarmachung werden die Chromatogramme mit einer 0,5%igen Lösung von α-Naphthylamin in Äthanol besprüht; mit diesem Reagens geben die 3,5-Dinitrobenzoate orange oder rot gefärbte Verbindungen[5].

Die Anwendung von DRAGENDORFFS Reagens zur *Lokalisierung organischer Basen auf Papierchromatogrammen* läßt sich nach T. KARIYONE und Y. HASHIMOTO[6] durch einen Kunstgriff erweitern. Basische Verbindungen, die mit diesem Reagens nicht reagieren, wie Ephedrin, Benzedrin, Theobromin, Pyridoxin, Sulfonamide u. a., werden zunächst wie üblich chromatographiert und dann auf dem Papier N-methyliert.

Arbeitstechnik: Die getrockneten Chromatogramme werden mit einer 10%igen wäßrigen Lösung von K_2CO_3 besprüht, wieder getrocknet und dann in Dimethylsulfat getaucht. Das überschüssige Reagens wird durch Abpressen zwischen Filtrierpapier entfernt. Nachdem die Chromatogramme noch 10 min auf 90° C erwärmt worden sind, werden sie mit verdünntem DRAGENDORFF-Reagens (1 : 5

[1] J. Biol. Chem. **93**, 25 (1931); vgl. diese Z. **96**, 457 (1934).

[2] Analytic. Chemistry **23**, 194 (1951). Fruit a. Vegetable Chemistry Labor., U.S. Dept. of Agriculture, Pasadena, Calif.

[3] Science **109**, 539 (1949); vgl. diese Z. **135**, 59 (1952).

[4] KIRCHNER, J. G., und G. J. KELLER: J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1867 (1950).

[5] REICHSTEIN, T.: Helvet. Chim. Acta **9**, 799 (1926); vgl. diese Z. **72**, 389 (1927).

[6] Nature (Lond.) **168**, 739 (1951); vgl. auch J. Pharmaceut. Soc. Japan **71**, 436 (1951) [Japanisch]. Institute of Pharmacy, Faculty of Medicine, Kyoto University. Kobe College of Pharmacy, Japan.

mit 70%iger Essigsäure) besprüht. Die methylierten Verbindungen geben rote oder orangerote Flecken.

Dieselben Verfasser[1] benutzen einen von FEIGL[2] angegebenen *Nachweis von 1,2-Dicarbonsäuren* zur papierchromatographischen Identifizierung dieser Verbindungen. 0,05—0,1 mg Substanz werden mit 1—2 mg eines Polyphenols, am besten Resorcin, und 1 Tropfen konz. H_2SO_4 im Ölbad 5 min auf 130° C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in einem kleinen Überschuß von Alkali gelöst und mit Butanol-Wasser-Essigsäure (5 : 4 : 1) chromatographiert. Die stark fluorescierenden Verbindungen vom Fluorescein- und Umbelliferontypus zeigen für jede organische Säure einen charakteristischen R_f-Wert.

Die papierchromatographische Trennung von Kohlenhydraten kann nach ALLENE JEANES, C. S. WISE und R. J. DIMLER[3] durch stufenweise Entwicklung der Chromatogramme (multiple development technique) wesentlich verbessert werden. Durch abwechselndes Trocknen und Wiederentwickeln mit demselben Lösungsmittel wird erreicht, daß auch bei maximaler Trennung alle Zucker auf dem Chromatogramm bleiben, ohne daß besonders lange Papierstreifen nötig wären. Das Fortschreiten der Trennung wird durch Kontrollstreifen verfolgt, die nach jedem Entwickeln von den Rändern des Chromatogramms abgeschnitten und mit dem Reagens behandelt werden. Die Zahl der Entwicklungen, die zur maximalen Trennung zweier Substanzen nötig ist, läßt sich aus ihren R_f-Werten nach der Näherungsformel $n_{max} = \frac{1}{R_f} - 1$ berechnen. Die Chromatogramme werden auf Filtrierpapier WHATMAN Nr. 1 auf- oder absteigend entwickelt. Als Reagens dient eine Lösung von 0,5% 3,5-Dinitrosalicylsäure und 4% NaOH in Wasser; reduzierende Zucker geben damit nach 4—5 min langem Trocknen bei 100° C braune Flecken auf hellgelbem Grund. Als Lösungsmittel bewährten sich u. a.: Butanol-Pyridin-H_2O 3 : 1 : 1,5 oder 3 : 2 : 1,5 und Fuselöl-Pyridin-H_2O 7 : 7 : 6 oder 1 : 1 : 1 (rohes Fuselöl wird über K_2CO_3 getrocknet, destilliert und die Fraktion von 121 bis 129° C werden verwendet). Der Wirkungsgrad eines Lösungsmittels kann durch das Verhältnis $\frac{R_f\text{-Maltose}}{R_f\text{-Glucose}}$ gekennzeichnet werden; für die obengenannten Mischungen hat dieses die Werte: 0,54, 0,65, 0,76 und 0,83. Die Trennung zweier Kohlenhydrate, d. h. die Differenz ihrer R_f-Werte, wächst mit steigender Verhältniszahl bis zu einem Maximum und nimmt dann ab. Die Verfasser ermittelten die optimalen Bedingungen für die Trennung von 6 Monosacchariden, 6 reduzierenden Disacchariden und einer Mischung von Glucose, Maltose und Oligosacchariden, die durch enzymatischen Abbau von Amylose erhalten wurde. Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengefaßt, aus denen das geeignetste Lösungsmittel und die Zahl der notwendigen Entwicklungen entnommen werden kann. H. SPERLICH.

Zur colorimetrischen Zuckerbestimmung bei der Verteilungschromatographie auf Papier verwenden M. DUBOIS, K. GILLES, J. K. HAMILTON, P. A. REBERS und F. SMITH[4] als Reagens wäßrige Phenollösung in Gegenwart von Schwefelsäure.

[1] J. Pharmaceut. Soc. Japan **71**, 439 u. engl. Zus.fass. 441 (1951) [Japanisch]. Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto, und Kobe Women's College of Pharmacy.

[2] FEIGL, F.: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3. Aufl. 1938, S. 405; vgl. auch diese Z. **106**, 123 (1936).

[3] Analytic. Chemistry **23**, 415 (1951). Northern Regional Research Laboratory, Peoria, Ill.

[4] Nature (Lond.) **168**, 167 (1951).

Alle Zucker mit freier oder leicht freilegbarer Carbonylgruppe nehmen beim Vermischen ihrer phenolhaltigen wäßrigen Lösung (2 ml) mit Schwefelsäure (5 ml) eine beständige Gelbfärbung an, deren Intensität im Falle von Hexosen und Hexuronsäuren bei 490 mμ, im Falle von Pentosen bei 475 mμ gemessen und mittels einer Eichkurve ausgewertet wird. Zur Chromatographie genügt hierbei 1 mg Zuckergemisch. Die voneinander getrennten Zucker lassen sich nach dem Zerschneiden des Papiers leicht mit kaltem Wasser herauslösen. — Als Reagens kann man statt Phenol auch gewisse Amine, z. B. N(1-naphthyl)-äthylendiamin, verwenden. F. Neumann.

Die chromatographische Trennung, Reinigung und Identifizierung von Zuckern wurde sehr eingehend von H. C. S. de Whalley, N. Albon und D. Gross[1] behandelt. Obwohl die Chromatographie in der Säule möglich ist, wird sie zufolge der erforderlichen anschließenden Zuckerbestimmung nach üblichen physikalischen und chemischen Methoden zu langwierig. Hervorragend ist demgegenüber die Papierverteilungschromatographie mit ihren zum Teil sehr charakteristischen R_f-Werten geeignet, bei der außerdem nur sehr geringe Mengen Substanz (bis hinab zu wenigen μg) benötigt werden. Ausführlich wird daher die übliche eindimensionale absteigende chromatographische Trennung beschrieben.

Zur Kennzeichnung der Zucker im Chromatogramm sind besonders geeignet: Besprühen mit phosphorsäurehaltiger alkoholischer α-Naphthol-Lösung und Erwärmen für Ketosen, Besprühen mit alkoholischer sodahaltiger Silberammoniakatlösung für alle reduzierenden Zucker; mit Anilinoxalat können Zucker an der charakteristischen Fluorescenz im UV gekennzeichnet werden. Eine alkoholische phosphorsäurehaltige Lösung von Naphthoresorcin erzeugt Gelbfärbung von Ketoseflecken und Grünfärbung von Aldoseflecken.

Die Trennung von *Saccharose*, *Glucose*, *Fructose* und anderen einfachen Zuckern erfolgt zuverlässig nach Partridge[2] mit einem Gemisch aus 2 Volumteilen Äthylacetat und 1 Teil Pyridin auf 2 Teile Wasser. So wurde z. B. auch die Umwandlung gewöhnlicher Zucker durch Hydrolyse in gesättigter Kalkmilch analytisch verfolgt oder auch eine Analyse der thermischen Zersetzungsprodukte von Fructose ausgeführt.

Die Verteilungschromatographie der Zucker ist ferner vorzüglich zu deren Reinheitsprüfung geeignet: In *Raffinose* konnten z. B. noch 0,02% Saccharose bestimmt werden. Bei Untersuchung von rohem Rübenzucker erfolgt die Entwicklung des Chromatogramms allerdings besser mit einem Gemisch aus 5 Volumteilen n-Butanol und 3 Teilen Pyridin auf 3 Teile Wasser und 1 Teil Benzol. Auf diese Weise wurde in über 400 Proben ein Gehalt von durchschnittlich 0,28% Raffinose festgestellt, die eine optische Drehung bewirken, welche einem Gehalt von 0,42% Saccharose entspricht, und womit des öfteren festgestellte Widersprüche der gemessenen Polarisation ihre Aufklärung erfahren.

Soll Raffinose in Rübenzuckermelasse bestimmt werden, so wird des hohen Salzgehaltes wegen zweckmäßig eine Vorbehandlung mit Permutiten vorgenommen. Dann können chromatographisch Gehalte zwischen 1,1 und 2,4% sehr einfach ermittelt werden.

Bei Untersuchung von aus Melasse über die Ca- bzw. Sr-Fällung gewonnenem Zucker wurde festgestellt, daß dieser in der Regel 0,8% Raffinosehydrat enthält und der Gehalt in der Restmelasse auf etwa 16% ansteigt. Die eigenartige Kristall-

[1] Analyst. (Lond.) **76**, 287 (1951). Tate and Lyle Ltd. Res. Lab., Ravensburne, Westerham Road, Keston, Kent.

[2] Partridge, S. M.: Biochem. J. **42**, 238 (1948).

form des aus Melasse kristallisierten Zuckers wird auf diesen Raffinosegehalt zurückgeführt.

Die Papierchromatographie kann ausgezeichnet zur Untersuchung der Wirkung von Enzymen herangezogen werden. So läßt sich leicht die Spaltung von Raffinose in Fructose und Melibiose durch Invertase beweisen oder auch die vollkommene hydrolytische Spaltung in Fructose, Glucose und Galaktose durch Enzymgemische. Bei Inversion von Saccharose konnte darüber hinaus auch die Anwesenheit von Trisacchariden ermittelt und ihr Gehalt bestimmt werden. Sogar die Stärkehydrolyse kann so verfolgt werden: Aus Dextrinchromatogrammen von Bier wurde der Nachweis eines Maltose-, Glucose- und Fructosegehaltes geführt.

Die Kombination von geeigneten Entwicklungsverfahren, die hintereinander angewendet werden, eröffnet auch die Möglichkeit einer Identifizierung von zuckerfärbenden Substanzen.

Nach Earl F. McFarren, K. Brand und H. R. Rutkowski[1] können *Lactose, Galactose, Glucose und Ribose* nebeneinander quantitativ durch direkte Photometrie eines Papierchromatogramms bestimmt werden, ein Verfahren, das bereits von R. J. Block[2] sowie von L. B. Rockland und M. S. Dunn[3] für die Bestimmung von Aminosäuren ausgearbeitet wurde.

Zur Entwicklung der Chromatogramme wird als Lösungsmittel die wasserarme Phase verwendet, die bei Schütteln von Äthylacetat, Pyridin und Wasser im Verhältnis 2,5 : 1 : 3,5 entsteht und die einen Zusatz von 0,15 Val Silbernitrat je Liter enthält. Es wird am besten auf Filterpapier Schleicher & Schüll Nr. 589 Weißband chromatographiert. Nach 16—20stündiger Entwicklung wird 1 Std an der Luft getrocknet. Dann wird das Papier eine weitere Stunde konzentrierten Ammoniakdämpfen ausgesetzt und anschließend genau 20 min bei genau 80° (± 1) getrocknet.

Zur quantitativen Bestimmung wird die Maximaldichte der entstandenen Flecken, die dem Logarithmus der Konzentration proportional ist[4], ermittelt und photometriert.

R_f-Werte von Lactose, Galactose, Glucose und Ribose sind unter diesen Bedingungen gut reproduzierbar, wenn in absolut luftdichten Kammern entwickelt wird. Da die reduzierenden Eigenschaften der Zucker verschieden sind, sind die Maximaldichten der Flecken bei gleicher Konzentration naturgemäß auch verschieden, so daß Eichanalysen erforderlich sind, die aber durch Untergrundfärbungen beeinflußt werden. Zu einwandfreien Analysen ist daher stets die gleichzeitige Analyse von Vergleichskonzentrationen auf dem gleichen Papierstreifen notwendig.

Da Proteine stören, werden sie nach M. Somogyi[5] mit Bariumhydroxyd und Zinksulfat entfernt. Gelegentliche Störungen der Lactosebestimmung durch Salzgehalte können durch Zusatz von Pyridin behoben werden. K. Cruse.

Eine merkwürdige Störung bei der Papierchromatographie der Zucker beobachteten R. J. Bayly, E. J. Bourne und M. Stacey[6]. Bei der Analyse eines Diabetikerurins erschienen auf den Chromatogrammen, die mit n-Butanol-Äthanol-Wasser-Ammoniak (40 : 10 : 49 : 1) entwickelt und mit Anilinbiphthalat, Benzidin oder p-Anisidinhydrochlorid besprüht wurden, hinter dem Glucose-Fleck zwei andere, deren R_f-Werte 33 bzw. 78% desjenigen von Glucose betrugen. Die am langsamsten

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1146 (1951). Nat. Dairy Res. Lab., Inc., Oakdale, L. I., N. Y.

[2] Proc. Soc. Exp. Biol. a. Med. **72**, 337 (1949); vgl. diese Z. **135**, 62 (1952).

[3] J. Amer. Chem. Soc. **71**, 4121 (1949).

[4] Block, R. J.: Analyt. Chem. **22**, 1327 (1950).

[5] J. Biol. Chem. **160**, 61 (1945).

[6] Nature (Lond.) **168**, 510 (1951).

wandernde Substanz reagierte mit Naphthoresorcin, aber nicht mit ammoniakalischem $AgNO_3$; dagegen wurde der mittelste Fleck mit dem letzteren Reagens beobachtet. Der Urin enthielt keine Substanzen, die mit Ninhydrin reagierten. Mit dem Lösungsmittel n-Butanol-Essigsäure-Wasser (40 : 10 : 50) wurde jedoch nur der Glucosefleck beobachtet, während mit wassergesättigtem n-Butanol der R_f-Wert der langsamsten Substanz nur 11% in bezug auf Glucose betrug.

Das gleiche Phänomen wurde bei der Chromatographie von Dextrin- und Stärkehydrolysaten beobachtet, aber auch, wenn eine größere Menge reiner Glucose (200—300 μg) chromatographiert wurde. In diesen Fällen konnte der mittlere Fleck nicht immer mit Sicherheit nachgewiesen werden. Andere Aldosen (Pentosen und Hexosen) verhielten sich ähnlich, nicht jedoch die Ketosen Fructose und Sorbose.

Wenn der Urin zweidimensional chromatographiert wurde, und zwar erst mit Butanol-NH_3 und dann mit Butanol-Essigsäure, so wanderten mit dem zweiten Lösungsmittel alle Flecke so weit wie Glucose. Wenn die mit Butanol-NH_3 am langsamsten wandernde Substanz aus dem Chromatogramm eluiert und nochmals mit demselben Lösungsmittel chromatographiert wurde, erschien sie an der gleichen Stelle; wurde jedoch zum Eluieren verdünnte Essigsäure benutzt, so trat in dem neuen Chromatogramm Glucose auf. Ebenso verhielt sich die mittlere Substanz. Um welche Stoffe es sich bei den beobachteten Tüpfeln handelt, ist vorläufig nicht festgestellt.

Zur papierchromatographischen Trennung von Oxyverbindungen verwendet C. A. Wachtmeister[1] Filtrierpapier, das mit 0,1 m Natriumboratpufferlösung vom p_H 8,7 getränkt ist. Dadurch wird das Verteilungsgleichgewicht solcher Verbindungen, die saure Borsäurekomplexe bilden, zugunsten der wäßrigen Phase verschoben und damit ihr R_f-Wert erniedrigt. Auf diese Weise können *Phenole, aromatische Oxyaldehyde* und *Phenolcarbonsäuren* mit zwei benachbarten Hydroxylgruppen und Phenolcarbonsäuren, deren Hydroxylgruppe orthoständig zu einer freien Carboxylgruppe ist, von ihren Isomeren getrennt werden, ebenso *Glucose* von *Sorbit*. Die Methode eignet sich auch zur Konstitutionsaufklärung, indem durch Vergleichschromatographie auf borat- und phosphatimprägniertem Papier (0,1 m Natriumphosphatpufferlösung vom p_H 8,7) borsäure-aktive Gruppen festgestellt werden können.

Für den Nachweis von Aminen in biologischem Material ist nach J. M. Bremner und R. H. Kenten[2] die papierchromatographische Methode geeignet. Die Verfasser bedienten sich der Arbeitsweise von C. E. Dent[3] und verwendeten bei ihren Versuchen 0,1 molare wäßrige Lösungen der Hydrochloride der Amine. Als Reagens eignet sich für primäre Amine Ninhydrin, mit dem etwa 10 μg eines primären Amins nachweisbar sind. Die sekundären Amine geben, mit Ausnahme von Ephedrin, weit schwächere Färbungen mit Ninhydrin als die primären Amine. Trimethylamin, Hordenin, Cholin und Harnstoff reagieren nicht mit diesem Reagens. *Histamin, Tyramin* und *Tryptamin* können außerdem mit dem Pauly-Reagens, *Adrenalin* mit Kaliumferricyanid[4] und *Agmatin* mit Hilfe der Sakaguchi-Reaktion nachgewiesen werden. Das beste Lösungsmittel für die Trennung primärer n-Alkylamine ist n-Butanol-Essigsäure-Wasser (40 : 10 : 50), für Polymethylenamine: Phenol und m-Kresol-Essigsäure-Wasser (50 : 2 : 48). Die Verfasser konnten die

[1] Acta chem. scand. (Kopenh.) **5**, 976 (1951).
[2] Biochemic. J. **49**, 651 (1951).
[3] Biochemic. J. **43**, 169 (1948).
[4] James, W. O.: Nature (Lond.) **161**, 851 (1948).

Theorie von A. J. P. MARTIN[1] bestätigen, nach der alle benachbarten Paare einer homologen Reihe das gleiche Verhältnis ihrer Verteilungskoeffizienten aufweisen.

Die papierchromatographische Trennung organischer Säuren und Alkaloide im halbmikropräparativen Maßstab mittels des „Chromatopack" beschreibt W. L. PORTER[2]. Die Vorrichtung besteht aus einem Paket aufeinanderliegender schmaler Streifen Filtrierpapier (18×2 inch. oder breiter), das durch zwei verschraubbare Platten aus rostfreiem Stahl (Abbildung im Original) zusammengehalten wird. Die Analysenlösung wird mit einer 0,5-ml-Injektionsspritze auf jeden der 100 oder mehr Streifen entlang einer Linie, die 2 cm von einem schmalen Ende entfernt ist, aufgebracht, und zwar 0,01 ml je Zentimeter. Die Lösung kann auch mit einem Male auf den ganzen Bogen Filtrierpapier, vor dem Zerschneiden in Streifen, aufgebracht werden. Nachdem auf jede Seite des Pakets 10 leere Streifen gelegt sind, wird es derart zwischen die Stahlplatten geklemmt, daß das beimpfte Ende etwa 5 mm von einem schmalen Ende der Platten entfernt ist. Das fertig verschraubte Gerät wird aufrecht in einen Trog aus rostfreiem Stahl gestellt, der sich am Boden eines verschließbaren Glascylinders befindet, und nach Zugabe des Lösungsmittels wird das Chromatogramm entwickelt. Nach dem Trocknen wird je ein Streifen aus der Mitte und von beiden Seiten des Pakets mit dem Reagens behandelt, um die Zonen sichtbar zu machen. Diese werden dann aus dem Paket herausgeschnitten, eluiert und analysiert. Die Arbeitsweise erlaubt Trennungen von Gemischen mit je 10 mg Einzelbestandteilen. Lösungsmittel für organische Säuren: Zu 50 ml 5 m Ameisensäure, 50 ml 1-Pentanol wird soviel absol. Äthanol zugefügt, bis sich eine Phase bildet; für Tabakalkaloide: 85 ml 1-Butanol, 5 ml Benzol, 30 ml Puffer p_H 5,6 (9,5 ml 0,2 m Essigsäure, 90,5 ml 0,2 m Natriumacetatlösung).

Eine verbesserte Technik der Retentionsanalyse[3] wenden TH. WIELAND und L. WIRTH[4] für die quantitative Auswertung von Papierchromatogrammen und -ionopherogrammen von *Aminosäuren*, *Oxycarbonsäuren*, *Purinen* und *organischen Phosphaten* an, nachdem sie die Methode in einer früheren Arbeit[5] an Eiweiß-Elektropherogrammen erprobt haben. Die Analysensubstanzen werden nicht als Tropfen, sondern streifenförmig auf das Papier aufgebracht. Nach dem Entwickeln und Trocknen des Chromatogramms läßt man senkrecht zur Chromatographierrichtung eine geeignete Reagenslösung (für Aminosäuren: Kupferacetat) darüber hinwegsickern. Dann bilden sich an den Stellen des Chromatogramms, wo sich die getrennten Substanzen befinden, charakteristische Lücken aus, deren Flächeninhalt der Substanzenkonzentration proportional ist. Die streifenartige Aufbringung der Substanzen auf das Papier ermöglicht es, mehrere Substanzen nebeneinander zu bestimmen, auch wenn ihre Konzentration verschieden ist.

Die Papierchromatographie und Ionophorese von Oxycarbonsäuren und ihre quantitative Bestimmung mit Hilfe der verbesserten Retentionstechnik (vgl. vorstehendes Referat) beschreiben TH. WIELAND und U. FELD[6]. Für die papierchromatographische Trennung der Oxysäuren bewährte sich besonders Propanol-Ammoniak-Wasser (6 : 3 : 1); als Reagens für die Retentionsanalyse wurde wie bei

[1] Biochem. Soc. Symp. no. 3, 4 (1949).

[2] Analytic. Chemistry **23**, 412 (1951). Eastern Regional Res. Laboratory Philadelphia 18, Pa.

[3] WIELAND, TH. und E. FISCHER, Naturwiss. **35**, 29 (1948); Angew. Chem. **60**, 313 (1948); vgl. diese Z. **135**, 63 (1952).

[4] Angew. Chem. **63**, 171 (1951). Org.-chem. Inst. d. Univ. Mainz und Max-Planck-Inst. f. medizin. Forschung, Heidelberg.

[5] Angew. Chem. **62**, 473 (1950).

[6] Angew. Chem. **63**, 258 (1951). Organ.-chem. Inst. d. Univ. Mainz.

den Aminosäuren eine Lösung von 0,5g Kupferacetat in 5 ml H_2O, mit Tetrahydrofuran auf 100 ml aufgefüllt, verwendet. Es gelang, in Lösungen, die etwa 0,1% an jeder Komponente enthielten (50—100 γ Oxysäure), eine Trennung und quantitative Bestimmung mit einer Genauigkeit von $\pm$ 10% durchzuführen.

Den Nachweis organischer Säuren in Pflanzenmaterial, insbesondere in Zuckerrübenextrakten, führen J. B. Stark, A. E. Goodban und H. S. Owens[1] papierchromatographisch durch. Es wird die aufsteigende Methode ohne Temperaturkontrolle, ohne Befeuchtung des Papiers verwendet; im Entwicklungsgefäß ist nur eine Phase des Lösungsmittels anwesend. Die Chromatogramme werden 45 min bei 100° C oder besser, über Nacht bei Zimmertemperatur getrocknet. Reagens: 400 mg Bromkresolgrün oder Bromphenolblau in 95%igem Äthanol, mit NaOH schwach alkalisch gemacht. Als Lösungsmittel bewährten sich: 1. 4 ml iso-Octan, 4 ml 95%iges Äthanol, 1 ml Aceton, 1% 90%ige Ameisensäure. 2. 2 ml Chloroform, 1 ml 95%iges Äthanol, 2% 90%ige Ameisensäure. 3. 1 ml Chloroform, 1 ml 95%iges Äthanol, 1% 90%ige Ameisensäure. 4. 5 ml n-Butanol, 5 ml Benzylalkohol, 1 ml H_2O, 1% 90%ige Ameisensäure. 5. 5 ml tert.-Butanol, 15 ml Benzylalkohol, 2 ml H_2O, 1% 90%ige Ameisensäure. 6. 1 ml Isopropanol, 1 ml tert.-Butanol, 3 ml Benzylalkohol, 1 ml H_2O, 2% 90%ige Ameisensäure. 7. 3 g Phenol, 1 ml H_2O, 1% 90%ige Ameisensäure. Die alkoholhaltigen Lösungsmittel sind 1—2 Wochen verwendbar; danach soll der Säuregehalt titrimetrisch bestimmt und die fehlende Säure ergänzt werden. Zweckmäßig werden die Lösungsmittelgemische ohne die Ameisensäure auf Vorrat hergestellt und diese erst kurz vor Gebrauch zugefügt.

Anorganische Säuren stören, da sie in niedriger Konzentration die organischen Säuren mit kleinen R_f-Werten verdecken und die R_f-Werte einiger anderer erhöhen; in hohen Konzentrationen wandern sie dicht hinter der Lösungsmittelfront und machen das Chromatogramm unbrauchbar.

Zum Nachweis organischer Säuren in Pflanzenextrakten wird folgende allgemeine Arbeitsweise empfohlen: Bei Anwesenheit mittlerer Mengen von organischen Säuren (0,5% in der Trockensubstanz) entfernt man die Kationen mit einem Ionenaustauscher und chromatographiert die resultierende Lösung. Ist die Konzentration der Säure geringer, so genügt es, die Säuren an einen Anionenaustauscher zu adsorbieren, sie dann mit NH_4OH zu eluieren, das Ammoniak mit einem Kationenaustauscher zu entfernen, die Lösung zu konzentrieren und zu chromatographieren. H. Sperlich.

Die papierchromatographische Mikroanalyse flüchtiger Fettsäuren beschreiben E. P. Kennedy und H. A. Barker[2]. Es wird an Whatman-Filtrierpapier Nr. 1 eindimensional und ansteigend chromatographiert, nachdem das Papier zuvor gründlich mit 1%iger Oxalsäurelösung und mit reichlich Wasser behandelt war. Auf die sorgfältig getrockneten, 45 × 25 cm großen Papierstreifen wird 2,5 cm über dem unteren Rand 0,01 ml der Probelösung aufgebracht, die 0,5—1,0 μMol der Fettsäuren C_2—C_6 als Ammoniumsalze enthält, und dann mit wäßriger Äthylalkohol-Ammoniak-(I), wäßriger Aceton-Ammoniak-(II) oder wäßriger Butanol-Ammoniak-Lösung(III) entwickelt. Die Verwendung dieser Lösungen ermöglicht eine Abstimmung des Entwicklers auf bestimmte Trennungen, da die Ammoniumsalze organischer Säuren mit steigendem Wassergehalt schneller wandern, die Ammoniumsalze di-basischer Säuren in III dagegen sehr kleine R_f-Werte aufweisen.

[1] Analytic. Chemistry **23**, 413 (1951). Western Regional Res. Lab., Albany, Calif.

[2] Analytic. Chemistry **23**, 1033 (1951). Division of Plant Biochem., Univ. of Calif., Berkeley, Calif.

R_f-Werte für die Fettsäuren C_1—C_8 liegen bei Entwickeln mit einer Lösung von 100 ml 95%igem Äthylalkohol + 1 ml konz. Ammoniumhydroxyd zwischen 0,31 und 0,76.

Nach 6—8stündigem Entwickeln werden die Streifen 5 min bei 100° getrocknet und mit einer Lösung von 50 mg Bromphenolblau in 100 ml Wasser besprüht, die 200 mg Citronensäure enthält; eine Kennzeichnung, die sich einer ähnlichen mit alkalischer Bromkresolgrün-Lösung deutlich überlegen erweist.

Bei Trennung radioaktiver Fettsäuren erfolgt ihre Fixierung am besten vor dem Trocknen mittels 0,5 m Lösung primären Kaliumphosphats. K. Cruse.

Für die papierchromatographische Trennung von Phenolcarbonsäuren und Oestrogenen im Harn eignen sich nach R. J. Boscott[1] folgende Lösungsmittelsysteme:

Stationäre Phase:	Bewegliche Phase:
1. Propylenglykol	Benzol,
2. Propylenglykol-Äthylenglykol-Gemische	Benzol; Benzol-Äthylacetat-Gemische,
3. Äthylenglykol	Dichloräthylen,
4. Glycerin	Aceton, Äthylmethylketon, Methylenchlorid, Dichloräthylen, Chloroform, Amylalkohol,
5. Caprylalkohol	10% $KHCO_3$, 10%K_2CO_3.

(Papiersorten Whatman Nr. 54 und 542.)

Durch Verwendung von wäßrigem Alkali als beweglicher Phase an Stelle eines organischen Lösungsmittels wurden gute Trennungen von Phenolcarbonsäuren, *Oestriol* und fluorescierenden Bestandteilen der Oestriolfraktionen aus Urin erzielt. Wäßriges Pyridin und Triäthanolamin, mit K_2HPO_4 gepuffert, eignete sich gut für die Trennung von Phenolsäuren aus Urin. H. Sperlich.

K. Vas[2] hat Untersuchungen über den *Nachweis von Di- und Tricarbonsäuren* durch Papierverteilungschromatographie angestellt, vornehmlich mit dem Ziel, die Dissoziation der Säuren durch Wahl geeigneter Entwicklungsgemische derart herabzusetzen, daß ein Ausfließen der einzelnen Zonen im Chromatogramm vermieden wird. In der Regel erfolgt hierzu ein Zusatz flüchtiger Säuren, wie z. B. Essigsäure, zum Lösungsgemisch Wasser-Butanol[3]. Mit Essigsäure-Zusatz (Eisessig, n-Butanol und Wasser im Verhältnis 1 : 4 : 5) können jedoch 2—5 μl 4%iger Lösungen von *Milchsäure*, *Oxalsäure*, *Malonsäure*, *Weinsäure* und *Citronensäure* nicht vollständig getrennt werden. Salzsäure als Zusatz ist nicht verwendbar, da salzsaure Chromatogramme nur unvollständig entsäuert werden können und eine Kennzeichnung der organischen Säuren mit Indicatoren unzuverlässig ist. Ameisensäure als Zusatz liefert speziell bei Milchsäure unzuverlässige Ergebnisse. Die besten Werte wurden mit einem Zusatz schwefliger Säure erhalten (n-Butanol mit 4% schwefliger Säure). Die R_f-Werte betrugen unter diesen Bedingungen in Prozent für *Milchsäure* 75, *Malonsäure* 54, *Citronensäure* 48 und für *Weinsäure* 32. Durch Benzinzusatz werden die R_f-Werte deutlich verkleinert. Mehrbasische organische Säuren müssen grundsätzlich frei vorliegen, sie werden im Chromatogramm durch Säurezusätze nur unvollständig aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt.

Bei größeren Konzentrationen sind zur Kennzeichnung der Zonen Kongorot, Bromphenolblau, Bromkresolgrün, Methylorange und Methylrot, nicht aber Tropäolin 00 und Thymolblau geeignet. K. Cruse.

---

[1] Biochemic. J. 48 (Proc.), XLVII (1951).

[2] Acta Chimica (Budapest) 1, 335 (1951). Div. Microbiol. Hungarian Institute Res. Agricultural Ind. Budapest.

[3] Lugg und Overell: Nature 160, 87 (1947).

Eine photographische Methode zur *Lokalisierung von Nucleinsäure-Komponenten* auf Papierchromatogrammen beschreibt Jan-Erik Edström[1]. Die Papierstreifen werden über blau-empfindlichem Photopapier mit monochromatischem Licht von 257 oder 275 mμ belichtet. Eine gleichmäßige Belichtung selbst langer Papierstreifen wird ermöglicht, wenn diese mit dem Photopapier über eine drehbare Trommel gespannt werden, deren Achse senkrecht zum einfallenden Licht steht. Die UV-absorbierenden Substanzen erscheinen als helle Flecken auf dem geschwärzten Photopapier.

Gerbstoffe vom Tannin-Typus können nach R. S. Asquith[2] papierchromatographisch mit folgenden Lösungsmitteln getrennt werden: 1. Phenol-Essigsäure-Wasser (500 ml flüssiges Phenol werden mit 30 ml Eisessig versetzt und bei Zimmertemperatur mit Wasser gesättigt). 2. Phenol-Trichloressigsäure-Wasser (aus 500 ml Phenol und 35 g Trichloressigsäure wie Nr. 1 bereitet). Die auf Whatman-Papier Nr. 4 entwickelten Chromatogramme werden nach dem Trocknen mit 0,1 n ammoniakalischer $AgNO_3$-Lösung besprüht; Tannine geben in der Kälte schwarze Flecken.

Über die verteilungschromatographische Trennung von Alkaloiden auf gepuffertem Papier berichten H. Brindle, J. E. Carless und H. B. Woodhead[3]. I. *Solanaceenalkaloide*: Als Reagens dient eine Lösung von 0,5% J_2 und 1% KJ in Wasser. Man zieht die Chromatogramme durch das Reagens und läßt sie etwa ½ Std an der Luft liegen. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Jods erscheinen die Alkaloide als rotbraune (*Hyoscin*) oder graublaue (*Atropin*) Flecken. Erfassungsgrenze: 20 μg. Auch das von M. Macheboeuf und R. Munier[4] modifizierte Dragendorff-Reagens ist brauchbar (E = 5 μg); es gibt beständige, jedoch keine unterschiedlichen Farbtöne. Die besten Trennungen erhält man mit wassergesättigtem Äther und Butanol. Als Pufferlösungen werden m/15-Phosphat- oder Citratpuffer verwendet. Die Papiere (Whatman Nr. 1) werden in die Pufferlösung getaucht und nach dem Abtropfen etwa 10 Std an der Luft getrocknet. Die R_f-Werte der Solanaceenalkaloide wachsen mit steigendem p_H-Wert. Hyoscin beginnt beim p_H 6,0—6,5, Atropin beim p_H 6,5—7,5 schneller zu wandern. *Apoatropin* und *Apohyoscin* werden nicht getrennt und geben bei einem p_H-Wert über 7,5 in die Länge gezogene Flecke. II. Wasserunlösliche *Mutterkornalkaloide* (*Ergocristin*, *Ergotoxin*, *Ergotamin*, *Lysergsäure* und *Isolysergsäure*). Papier Whatman Nr. 1. Pufferlösungen: a) 0,1 m Citronensäure-0,2 m-Dinatriumphosphat. b) 0,1 m-Weinsäure-0,2 m-Dinatriumphosphat. c) 0,1 m Maleinsäure-0,2 m-Dinatriumphosphat. Lösungsmittel: wassergesättigter Äther. Die Alkaloide werden durch ihre Florescenz im UV-Licht lokalisiert. (E = 1 μg.) Die besten Trennungen gelingen im p_H-Bereich 3,0—4,0. Zur quantitativen Bestimmung werden die Alkaloide mit 50%igem Äthanol aus dem Papier extrahiert. Nach dem Abdampfen des Alkohols wird der Rückstand mit 0,5 ml 1%iger Weinsäurelösung und 1 ml Dimethylaminobenzaldehyd-Reagens (Brit. Pharm. 1948) versetzt und nach 10—20 min die Farbtiefe gemessen. Größere Mengen können verteilungschromatographisch auf Cellulosesäulen getrennt werden. 4 g Cellulose werden mit 1 ml Citratpuffer getränkt, getrocknet und in eine 1 cm weite Glasröhre gepackt, die unten mit einem Glasfilter verschlossen ist. 1 ml der alkoholischen Alkaloidlösung (200—500 μg) wird

[1] Nature (Lond.) **168**, 876 (1951). Department of Histology, Medical School, Göteborg C.

[2] Nature (Lond.) **168**, 738 (1951).

[3] J. of Pharmacy a. Pharmacol. **3**, 793 (1951).

[4] Bull. Soc. Chim. biol. **31**, 1144 (1949); **32**, 192 (1950); vgl. diese Z. **132**, 430 (1951).

in ein Glasschälchen gegeben und mit Kieselgur aufgesaugt. Der Alkohol wird durch schwaches Erwärmen verdunstet und das trockene Pulver auf die Säule gegeben. Die Glasschale wird 2mal mit wenig Chloroform ausgespült und die Lösung mit Kieselgur aufgenommen. Man eluiert mit wassergesättigtem Äther. Die Verfasser beschreiben ferner eine einfache Vorrichtung zur aufsteigenden Papierchromatographie. Als Gefäße dienen Reagensgläser (19×2,9 cm), die mit einem Gummistopfen verschlossen werden. Das geschlitzte untere Ende des Stopfens hält einen Papierstreifen von 2,6 cm Breite und 19 cm Länge. Der Streifen verjüngt sich etwa 5 cm über dem unteren Ende und läuft in einen schmalen Streifen aus, der in das Lösungsmittel eintaucht, das sich am Boden des Reagensglases befindet. Die Startlinie ist 7,5 cm vom Fußpunkt der Streifen entfernt. Zur Sättigung werden die mit Pufferlösung behandelten Streifen zunächst 2—6 Std in Reagensgläser eingehängt, die die wäßrige Phase des verwendeten Lösungsmittelsystems enthalten. Dazu werden sie bei der Startlinie gefaltet und das untere Ende hochgebogen. Nach der Sättigung werden die Streifen in die mit dem Lösungsmittel beschickten Reagensgläser gebracht. H. Sperlich.

Die papierchromatographische Analyse von Seifen und waschaktiven Stoffen ist von H. P. Kaufmann, J. Budwig und E. Duddek[1] behandelt worden. Die Entwicklung eines Chromatogramms mit Wasser bringt vor allem bei Seifen höhermolekularer Fettsäuren Schwierigkeiten mit sich: Die Hydrolyse der Seifen kann zur Analyse nicht zuverlässig ausgenutzt werden, da mit der Bildung saurer Seifen gerechnet werden muß, da ferner *Ölsäure* z. B. überhaupt nicht wandert und da mit einer Wechselwirkung zwischen den Papierbestandteilen und der Lauge gerechnet werden muß, wenn es sich nicht um reine Linters-Papiere handelt. Seifen niedrigmolekularer Fettsäuren (*Oktansäure*, *Oktensäure*) hingegen wandern bei Entwicklung mit Wasser beträchtlich, so daß deren Trennung von Seifen hochmolekularer Fettsäuren gut gelingt (Kennzeichnung durch Behandeln mit OsO_4).

Eine weitergehende Trennung ist bei Entwicklung mit 70%igem Aceton möglich: Stearat wandert nicht und kann von Oleat und dem beträchtlich schneller wandernden Oktenat getrennt werden (Kennzeichnung mit Kupferacetat und Kontrastfärbung mit Eryochromcyanin nach 24stündigem Trocknen).

Eine Umgehung der durch die Hydrolyse bedingten Schwierigkeiten ist außerdem in folgender Weise möglich: Die Seifenlösung (z. B. 120 μg in Methanol) wird nach Auftropfen auf das Papier 15—30 min mit Salzsäure oder Essigsäure in Dampfform zersetzt. Mit aufsteigendem Wasser werden die Säuren sodann ausgewaschen, wobei gleichzeitig das Chromatogramm der niedermolekularen Säuren entwickelt wird (Trennung von Oktensäure). Parallel wird mit 70%igem Methanol entwickelt, wodurch auch *Ölsäure* bzw. *Palmitinsäure* und *Stearinsäure* getrennt werden können. K. Cruse.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Die Schwierigkeiten der oxydativen und reduktiven Elementaranalyse bespricht M. L. Chopin[2]. Vor allem werden solche Hinweise gegeben, die auch von Nichtgeübten zur Beseitigung dieser Schwierigkeiten und Fehlerquellen befolgt werden können. Eine Fehlerquelle ist die Anwendung von Trocknungsröhren für den aus

[1] Fette u. Seif. **53**, 285 (1951). Chem. Landes-Untersuchgs.-Amt Nordrhein-Westf. u. Inst. f. Pharm. u. chem. Techn. Univ. Münster.

[2] Chim. anal. **33**, 12 (1951).

flüssiger Luft gewonnenen Sauerstoff. Bei Labortemperatur sind die Trockensubstanzen ($CaCl_2$, $ZnCl_2$) nicht nur nicht imstande, Wasser zurückzuhalten, sondern sie geben noch Wasser ab und täuschen dadurch höhere H-Werte vor. Die Verbrennung in einer absolut wasserdichten Bombe aus nicht oxydierbarem Metall bei einem Druck von 20 kg führt stets zu Minderwerten an Kohlenstoff. Jedoch ist dieser Fehler um so kleiner, je häufiger mit Sauerstoff gewaschen wird. Bezüglich der O-Bestimmung nach Ter Meulen wird die Blindbestimmung als Minderung der Genauigkeit betrachtet. Am wirksamsten erscheint das Ausfrieren mit flüssiger Luft zu sein, um den Wasserstoff zu trocknen. H. Freytag.

Kohlenstoff und Wasserstoff. *Eine neue Verbrennungsapparatur zur Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung* beschreibt H. Wagner[1]. Verwendet wird ein Supremax-Verbrennungsrohr von 480 mm Länge, wie es aus Abb. 1 ersichtlich ist. Die O_2-Zufuhr ist seitlich angebracht. Das Rohr läuft in eine Capillare aus, in die der

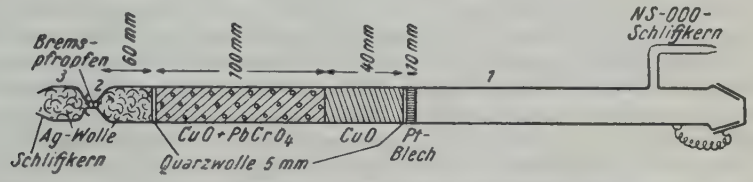


Abb. 1. C-H-Verbrennungsrohr und Rohrfüllung.

Bremsstopfen eingebracht wird. An der Capillare befindet sich ein Kernschliff, an den die Schliffhülsen der beiden Ansatzstücke genau passen. Das bei Verbrennung N-freier Substanzen zu verwendende Ansatzstück, der Form nach jenem für die Verbrennung N-haltiger Stoffe völlig gleich, ist leer. Nur ein Ag-Draht, spiralig von der Capillare an der Mündung bis gegen das rückwärtige Ende gewunden, ist vorhanden und dient der Wärmeübertragung bis an den Schliff. Das zweite Ansatzstück zeigt die in Abb. 2 angegebene Füllung. Der Ag-Wollebausch nach dem Schliff verhindert Wasserkondensation an dieser Stelle. Das PbO_2 muß gealtert sein. Die Alterung bewerkstelligt man durch einige Wochen währendes Erhitzen von gekörntem PbO_2 (Merck) in geeignetem Gefäß auf 190° C. Häufig, insgesamt 200 Std, leitet man staubfreien Luftstrom durch. Dadurch verbessern sich die Wasserstoffwerte. Günstig ist auch, wenn die Wasserauswaagen aufeinanderfolgender Analysen nahe beieinander liegen und dabei leicht ansteigen. Zweckmäßig ist daher eine ungefähre Kenntnis des H-Gehaltes der zu analysierenden Substanz. Nach Abnahme der Absorptionsröhre darf das Verbrennungsrohr nur noch 10 min offen bleiben und wird mit Schliffstopfen verschlossen. Die Absorptionsapparate sind stäbchenförmig und mit einem Schliff versehen, der zur Einführung des Absorptionsmittels bestimmt ist und mit Krönigschem Glaskitt festgekittet bleibt. Die Capillaren haben 0,5 mm im Durchmesser. Der Anschluß erfolgt mit NS-000-Schliffen. Verwendung sehr dünner Glassorten und Verkürzung der Capillaren auf 12 mm kompensiert zum Teil die Gewichtserhöhung durch die

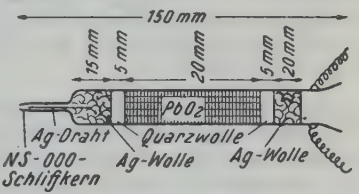


Abb. 2. Bleidioxydgefülltes Ansatzstück.

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 634 (1951). Mikrolaboratorium des I. Chemischen Laboratoriums der Universität Wien.

Schliffe. Die Länge eines Gefäßes beträgt etwa 200 mm, das Gewicht 5,5—7,0 g. Mit gekerbten Pinzetten werden die Apparate angeschlossen; an der Apparatur sind sie durch einen übergeschobenen Glascylinder geschützt. Die Capillaren werden mit gut passenden Edelstahldrähten verschlossen. Durch all dies ergibt sich Zeitersparnis und Minderung von Fehlerquellen. Dem starken Quellen von Natronasbest beugt man nach O. Flunt[1] durch Zusatz von Magnesiumperchlorat im Volumverhältnis von etwa 1:10 vor. Als Absorptionsmittel dienen Anhydrone und Caroxite (Firma Eimer and Amend). Bei letzterem ist Magnesiumperchloratzusatz nicht erforderlich.

Die Verbrennung erfolgt nach der Uhr. Das Vortreiben der Substanz zum großen Ofen dauert 20 min, die Spülung 15 min. Da auch mit O_2 gespült wird, so werden Absorptionsgefäße mit ihm gefüllt gewogen.

Verbrennungen ohne PbO_2 liefern zu hohe H-Werte. Auf Grund von 1000 Analysen sind 0,15% absolut bei H-Gehalten bis 4%, 0,10% bei H-Gehalten von 5 bis 10% und 0,05% bei H-Gehalten über 10% abzuziehen. Der maximale Fehler beträgt dann $\pm 0{,}06\%$ absolut. Der durchschnittliche Fehler der H-Bestimmung bei Verbrennungen mit PbO_2 ergab sich zu $\pm 0{,}06\%$ absolut (134 Analysen). Bei C-Werten beträgt der Durchschnittsfehler 0,05% absolut. H. Freytag.

Ein Verfahren zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in stickstoffhaltigen organischen Substanzen in Gegenwart von Katalysatoren der Oberflächenverbrennung wird von P. N. Fedoseev und M. M. Pavlenko[2] beschrieben. Die Verbrennung erfolgt im O_2-Strom in Gegenwart von Chromoxyd bei 600—650° in einem elektrischen Ofen. Die Substanz wird in einem 10—12 cm langen Schiffchen in ein 650 mm langes Rohr eingeführt. Es findet eine vollständige und schnelle Oxydation der Verbrennungsprodukte zu CO_2 und Wasser statt. Die Absorption der bei der Verbrennung gebildeten Stickoxyde erfolgt in 2 Kaliapparaten, welche mit 0,1—0,2%igen Lösungen von $KMnO_4$ und $K_2Cr_2O_7$ in konz. Schwefelsäure gefüllt sind. Die Absorption von Wasser erfolgt in einem mit $CaCl_2$ gefüllten U-Rohr, die Absorption von CO_2 mit festem KOH in 2 U-Rohren. Zur Absorption der leichtflüchtigen höheren Oxyde von Chrom und Mangan verwendet man eine nahezu gesättigte Lösung von Eisen(II)-sulfat in 20—25%iger Schwefelsäure. Man arbeitet mit Einwaagen von etwa 0,15 g. Die O_2-Menge beträgt 1,5—2 Ltr., Analysendauer 10—20 min, die Genauigkeit bei der C-Bestimmung 0,3%, bei der H-Bestimmung 0,2%.

Als ein neues trockenes Absorbens zur Entfernung der Stickoxyde bei der C- und H-Bestimmung in stickstoffhaltigen organischen Verbindungen wird von V. A. Klimova und M. O. Koršun[3] grobkörniges Silicagel vorgeschlagen, welches mit einer 0,02 molaren Lösung von Kaliumbichromat in konz. Schwefelsäure getränkt ist. Man erhitzt Silicagel von der Korngröße 0,5—1,0 mm 3 Std bei 200° und sättigt es durch tropfenweise Zugabe mit 0,02 molarer Kaliumbichromatlösung in konz. Schwefelsäure. Es wurde gefunden, daß grobkörniges Silicagel 4—5mal mehr schwefelsaure Lösung absorbiert als feinkörniges Material. Die Aktivität des Absorbens nimmt erst nach Absorption von 100 mg NO_2 deutlich ab, bei Verwendung von feinkörnigem Silicagel können unter gleichen Bedingungen nur 25—40 mg NO_2 absorbiert werden. Die Aktivitätsabnahme ist an der Farbänderung des Sorbenten von Gelb-Orange zu Grün zu erkennen. A. Trofimow.

Stickstoff. *Ein einfaches Aufschlußaggregat zur Mikrobestimmung von Stickstoff* und für dessen direktes Nesslerisieren beschreiben Jane N. Toal und Esther

[1] „Untersuchungen zur organischen Mikroanalyse". Diss. Wien 1948.
[2] Ž. anal. Chim. **6**, 317 (1951) [Russisch].
[3] Ž. anal. Chim. **6**, 230 (1951) [Russisch].

P. Daniel[1]. Das Gerät besteht aus einer elektrischenHeizplatte und einem aufsetzbaren, über den Umfang der Heizplatte hinausragenden Aufsatz mit nach innen gebogenem, geschlitztem Rand zum Festhalten von etwa 20 Aufschlußröhren und -flaschen, die gleichzeitig erhitzt werden können. Der Aufschluß selbst erfolgt von Substanzmengen entsprechend 0,01—0,35 mg N, mit 50%ig. H_2SO_4 (1 ml konz. H_2SO_4/0,75—1,5 mg N) unter Benutzung von Selen als Katalysator und 1—3 Tropfen 30%igem H_2O_2. Die Nesslerisierung wird mit 15 ml Nesslers Reagens je Milliliter der 50%igen Schwefelsäure ausgeführt. Wichtige Voraussetzungen zur Gewinnung klarer Lösungen zur Photometrie sind völlige Lösung von Jod in KJ-Lösung, carbonatfreie 10%ige NaOH-Lösung (mit 3% Genauigkeit hergestellt), frisch bereitete Nessler-Lösung, von der beim Titrieren gegen 50%ige Schwefelsäure, mit Methylrot als Indicator titriert, nicht mehr als 10,3—10,7 ml je Milliliter Säure verbraucht werden sollen, Kühlung aller Lösungen vor Gebrauch und rasches Vermischen von Reagens mit der Probelösung. H. Freytag.

Um Kjeldahl-*Bestimmungen in Mikrotechnik auch ohne Mikrowaage* ausführen zu können, wägen J. B. Niederl und C. H. McBeth[2] 100—250 mg Substanz auf einer gewöhnlichen analytischen Waage auf 0,1 mg genau ab, lösen alsdann diese Einwaage im Meßkölbchen von 10 oder 25 ml Inhalt und entnehmen nach dem Auffüllen zur Marke mittels einer Preglschen Auswaschpipette genau 0,500 ml der Lösung, wobei 2mal mit reinem Lösungsmittel nachzuwaschen ist. Als solches sind Methanol und Äthanol zu empfehlen; andere, wie Butanol oder Aceton, finden bestimmter Nachteile wegen (siehe im Folgenden) besser nur dann Verwendung, wenn dies aus lösetechnischen Gründen nicht zu umgehen ist. Die zur Zersetzung notwendige Menge Schwefelsäure hängt vom Lösungsmittel ab. Bei Methanol und Äthanol sind 2 ml ausreichend, Butanol und Aceton erfordern 8 ml. Erhitzungsstärke und -dauer müssen sich gleichfalls nach dem Lösungsmittel richten. So ist die Flamme bei Beginn der Operation *klein* zu halten: 1 min bei Methanol, 5 min bei Äthanol, 45 min bei Butanol und Aceton. Alsdann kann bis zum Ende stärker erhitzt werden, *insgesamt* 20 min lang bei Methanol, 30 min bei Äthanol, 2 Std bei Butanol, 2—3 Std bei Aceton. Als Katalysator wird Selen empfohlen. 9 Beleganalysen an Amiden bzw. Imiden (7—24% N) zeigen vorzügliche Werte mit etwa $\pm$0,2% Höchstabweichung (absolut). R. Klockmann.

Die Arbeitsvorschriften für die Durchführung der Mikro-Kjeldahl-*Methode in biologischem Material* enthalten ungenaue, zum Teil einander widersprechende Angaben über die Menge des zu benutzenden Kaliumsulfats. Zur Erlangung genauer Ergebnisse sind nach M. B. Jacobs[3] bei Mikro-Kjeldahl-Methoden wenigstens 0,7—0,8 g K_2SO_4 je Milliliter konz. Schwefelsäure notwendig. Man vereinigt zweckmäßig alle Zusätze in einem einzigen Reagens. Zu dessen Herstellung löst man 6 g $CuSO_4 . 5\,H_2O$ und 105 g K_2SO_4 in 600 ml Wasser durch Kochen. Nach dem Abkühlen fügt man 150 ml konz. Schwefelsäure hinzu, kühlt auf Raumtemperatur ab und ergänzt mit Wasser auf 900 ml. Die Bestimmung erfolgt mit dem Gerät von J. K. Parnas und R. Wagner[4] oder mit der von D. L. Shepard und Verf. modifizierten Apparatur[5]. Je Bestimmung werden 6—9 ml des Reagenses verwendet. Sehr zahlreiche Einzelbestimmungen, die an Nahrungsmitteln und

[1] J. Labor. a. clin. Med. **36**, 950 (1950).
[2] Mikrochemie (Wien) **35**, 98 (1950). New York University, New York.
[3] J. Amer. pharmaceut. Assoc. (Scient. Ed.) **40**, 151 (1951).
[4] Biochem. Z. **125**, 253 (1921); vgl. diese Z. **69**, 72 (1926).
[5] Vgl. das folgende Referat.

vorzugsweise an Bakterien-Rohfiltraten durchgeführt worden waren[1], belegen, daß die Makro-KJELDAHL-GUNNING-ARNOLD-Methode in der Modifikation des Verf.[2] das einfachste Verfahren für Makroproben ist. Es kann auch für Mikrobestimmungen nach der PREGL-PARNAS-WAGNER-Modifikation übernommen werden.

Ausführung: Man versetzt 1 ml der zu untersuchenden Lösung (mit etwa 0,5 mg/ml Stickstoff), fügt 6—9 ml (jedesmal die gleiche Menge) Reagens zu, erhitzt zum Sieden und kocht stark, bis die Flüssigkeit klar und gelb bis hellgrün gefärbt ist, was im allgemeinen in 20 min erreicht ist. Wenn sich die Flüssigkeit nicht klärt, gibt man 2—3 Tropfen Perhydrol zu und erhitzt noch 5—10 min. Man kühlt ab, verdünnt mit 4 ml Wasser und verfährt weiter wie üblich.

H. FREYTAG.

Der Mikro-KJELDAHL-Apparat von PARNAS-WAGNER[3] wurde von D. L. SHEPARD und M. B. JACOBS[4] dadurch verbessert, daß man den Dampferzeuger mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versah, durch den zwei Glasröhren gehen. Das eine Rohr stellt die Verbindung mit dem Destillationsapparat her. Durch das zweite Rohr, das mit Gummischlauch und Quetschhahn versehen ist, läßt man den Wasserdampf bei Nichtbedarf ausströmen. Das Waschen und Reinigen des Destillationsapparates wird durch die Vorrichtung erleichtert und man kann eine neue Analyse ohne Zeitverlust in Angriff nehmen. A. KURTENACKER.

Die Ammoniakbestimmung nach Kjeldahlisierung N-haltiger heterocyclischer Verbindungen war Gegenstand einer Untersuchung von J. PLOQUIN[5]. Trotz langem Kochen der klaren Aufschlußflüssigkeit weiß man bekanntlich niemals, ob tatsächlich der Stickstoff vollständig in Ammoniak übergeführt ist. Die Laugenbehandlung kann im Falle des Pyridins bewirken, daß die unzersetzte Base überdestilliert und die Bestimmung stört. Die üblichen Indicatoren weisen dann keinen deutlichen Umschlag auf. Dies tritt stets auf, wenn die N-haltige Substanz nicht vollkommen aufgeschlossen worden ist. Vergleicht man die Neutralisationskurven der Pyridinbasen mit denen des Ammoniaks, so ergibt sich die Möglichkeit einer Titration des Ammoniaks in Gegenwart dieser heterocyclischen Basen nur unter Anwendung eines bei p_H 7,2 umschlagenden Indicators. Dem entspricht ein Mischindicator aus Phenolrot und Bromthymolblau, der von Gelbgrün (p_H 7,0) nach Violettblau (p_H 7,3) umschlägt. Man ermittelt mit ihm nur Ammoniak. Durch Pyridinbasen wird der Umschlag nicht beeinflußt, wenn sogar die der dreifachen Ammoniakmenge entsprechende Pyridinmenge zugesetzt wird. Bestimmte Pyridinhomologen, wie die α, γ-Lutidine und α-Picolin, beeinflussen die Deutlichkeit des Indicatorumschlags. Die Verbindungen gehören aber günstigerweise zu den leicht aufschließbaren Pyridinbasen. — Mit dem Methylenblau-Methylrot-Mischindicator (Umschlagsbereich p_H 4,8—5,8) ergibt sich für die Ammoniakbestimmung in Gegenwart von 30% Pyridin ein Fehler von mehr als 10%.

Die Pyridinbestimmung nach der KJELDAHL-*Methode* in Gegenwart von Selenoxychlorid studierte P. DUPUY[6]. Das bereits mehrfach vorgeschlagene Selenoxy-

---

[1] JACOBS, M. B., und M. A. BEHAN, J. Amer. pharmaceut. Assoc. (Scient. Ed.) **39**, 466 (1950).

[2] „Chemical Analysis of Foods and Food Products", 2nd ed. New York: D. Van Nostrand Co. 1950.

[3] Biochem. Z. **125**, 253 (1921); vgl. diese Z. **69**, 72 (1926).

[4] J. Amer. pharmaceut. Assoc. (Scient. Ed.) **40**, 154 (1951).

[5] C. r. Acad. Sci. (Paris) **231**, 1066 (1950).

[6] C. r. Acad. Sci. (Paris) **232**, 836 (1951).

chlorid hatte Anlaß zur Kritik gegeben. Der Verfasser stellte Selenoxychlorid nach V. LENHER[1] her und untersuchte den Einfluß wechselnder Mengen (0,1—0,5 g) in einem Aufschlußgemisch aus 25 ml Schwefelsäure und 15 g Kaliumsulfat bzw. einer Menge von 0,5 g in einem Aufschlußgemisch aus 25 ml Schwefelsäure und 20—40 g Kaliumsulfat. Es ergab sich, daß 0,15 g Pyridin bei Anwendung von 0,5 g Selenoxychlorid und 40 g Kaliumsulfat nach 1stündigem Erhitzen völlig aufgeschlossen werden und der gesamte Stickstoff mit Sicherheit erfaßt wird.

H. FREYTAG.

Bei der Mikrobestimmung des Phosphors in organischen Substanzen als Ammoniumphosphormolybdat erhält man nach Y. TSUZUKI, M. MIWA und E. KOBAYASHI[2] merklich zu hohe Resultate bei Verwendung des von H. LIEB[3] angegebenen Umrechnungsfaktors 0,01454 für P bzw. 0,033315 für P_2O_5. Genaue Werte ergeben sich dagegen nach den von den Verfassern durchgeführten Versuchen mit dem Falltor 0,03304, der sehr nahe mit dem von N. v. LORENZ[4] für die Makrobestimmung gefundenen Faktor 0,03295 übereinstimmt.

Verfahren: Das in verdünnter Salpetersäure gelöste Muster wird mit 2 ml schwefelsäurehaltiger Salpetersäure versetzt und mit Wasser auf 15 ml aufgefüllt. Man erhitzt im Wasserbade auf 80° und gibt 15 ml des Sulfat-Molybdat-Reagenses im Schuß hinzu. Nach 4—5 min langem Stehen, wobei sich der größte Teil des Niederschlags absetzt, schüttelt man das Gefäß um und läßt es wieder 2—5 Std stehen. Dann filtriert man den Niederschlag in ein gewogenes Filterröhrchen, wäscht mit 2%iger Ammoniumnitratlösung nach, trocknet mit Alkohol und Aceton, evakuiert das Filterröhrchen 20 min zur Gewichtskonstanz im Exsiccator und wägt 3 min später.

H. ZELLNER.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Über vergleichende Untersuchungen der Fettbestimmungsmethoden in Eikonserven berichten H. HADORN und R. JUNGKUNZ[5]. Es ist bekannt, daß je nach der Methode, mit der das „Fett" in Lebensmitteln bestimmt wird, der Fettgehalt schwankt. Die Ursache ist darin zu erblicken, daß neben Glycerin noch Lipoide und Sterine von dem Lösungsmittel aufgenommen wurden, wenn die Lebensmittel vor der Extraktion entsprechend aufgeschlossen werden. Andererseits besteht die Möglichkeit, daß durch das Aufschlußverfahren eine chemische Veränderung des „Fettes" bewirkt wird. Verff. vergleichen folgende Methoden: Petroläther-Extraktion, Äther-Extraktion, Methode von E. BAUER und H. BARSCHALL[6], Methode von J. TERRIER[7], Alkohol-Extraktion und Alkohol-Benzol-Extraktion.

---

[1] J. Amer. Chem. Soc. **44**, 1664 (1922); vgl. auch diese Z. **86**, 385 (1931).

[2] Analytic. Chemistry **23**, 1179 (1951). Tokyo College of Science, Tokyo, u. Government Chemical Research Institute, Tokyo-Hatagaya, Japan.

[3] Vgl. F. PREGL u. H. ROTH, Quantitative Organische Mikroanalyse, 5. Aufl. S. 165. Wien: Springer 1947.

[4] Landwirtschaftl. Vers.-Stationen **51**, 183 (1901); vgl. diese Z. **46**, 192 (1907).

[5] Z. Lebensmittelunters. **93**, 277 (1951). Laboratorium des Verbandes Schweiz. Konsumvereine, Basel.

[6] Z. Lebensm.-Unters. u. -Forsch. **17**, 417 (1909).

[7] Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. **32**, 237 (1941).

Petroläther und *Äthyläther* vermögen Neutralfette, Fettsäuren und Cholesterin quantitativ zu extrahieren, Lecithin wird nur zu 62—78% erfaßt. — Der Aufschluß mit 50 Vol%iger Schwefelsäure nach BAUER und BARSCHALL bringt eine Veränderung des Lipoidkomplexes mit sich; das Lecithin wird in seine Komponenten zerlegt und das Cholesterin chemisch verändert. Das isolierte Fett ist frei von Phosphatiden. — Die Extraktion nach TERRIER liefert zwar höhere Lecithinwerte als die Äther- oder Petroläther-Extraktion, weil durch eine 2malige Behandlung des Materials mit siedendem Alkohol Symplexe aufgeschlossen werden und somit das „gebundene" Fett" durch Äther in der Kälte extrahiert werden kann, doch enthält der Extraktionsrückstand noch 0,6—0,9% „Fett". Durch *Extraktion mit heißem absolutem Alkohol* kann der Lipoidanteil erhöht werden. — Eine *erschöpfende Extraktion* des Fettes läßt sich in Anlehnung an die Methode von J. GROSSFELD[1] erreichen, wenn das Material in der Siedehitze mit einer Mischung von gleichen Teilen 95%igem Alkohol und Benzol behandelt wird. Im Extraktionsrückstand konnte maximal 0,08% Fett nachgewiesen werden. — *Methode:* 1—2 g Substanz werden in einem Faltenfilter von 15 cm Durchmesser in einem 150 ml-Rundkölbchen 1 Std in 50 ml der Alkohol-Benzol-Mischung gekocht. Anschließend wird das Filter in den Aufsatz gebracht und 1 Std extrahiert (Abb. 1). Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels soll der Rückstand in Äther klar löslich sein. J. KOCH.

Abb. 1. Apparatur zur Extraktion von Eigelb mit abs. Alkohol od. Alkohol-Benzolmischung nach H. HADORN und R. JUNGKUNZ.

Vitamine. *Zur Mikrobestimmung von freiem und verestertem Vitamin A* eignet sich nach E. EDEN[2] auch für kleine Mengen die chromatographische Adsorption an Aluminiumoxyd nach BROCKMANN. Man füllt ein Glasrohr von 6 mm Durchmesser und etwa 130 mm Länge mit einer 15 mm hohen Schicht von Aluminiumoxyd, welches in Petroläther aufgeschwemmt ist. Der nach E. EDEN und K.C. SELLERS[3] hergestellte Vitamin-A-Extrakt mit insgesamt 4—40 E wird aufgegeben und 3 mal mit 1, 2 und 2 ml Petroläther nachgewaschen. Die Oberfläche der Säule darf nie trocken werden. Die Fraktion 1 enthält die Vitamin-A-Ester. Man wäscht noch einmal mit 2 ml Petroläther nach, in dieser Fraktion 2 darf kein Vitamin A mehr nachweisbar sein. Die Elution des freien Vitamins erfolgt nun mit 2 ml 20%iger Lösung von Aceton in Petroläther; alle Fraktionen werden im Vakuum eingedampft, in Chloroform gelöst, und die mit $SbCl_3$ entstehende blaue Farbe wird gemessen[4]. Die Kontrollanalysen zeigen befriedigende Resultate. Man muß im allgemeinen mit einem Fehler von $\pm 5\%$ rechnen, der aber meistens negativ ist. K. HINSBERG.

Ein cerimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Vitamin B_1 beschrieb G. PRUNER[5]. Es ist auf pharmazeutische Präparate anwendbar, die keine anderen reduzierenden Substanzen enthalten. Das Vitamin wird mit Kaliumeisen(III)-cyanid

[1] Z. Lebensm.-Unters. u. -Forsch. **80**, 1 (1940).
[2] Biochemic. J. **46**, 259 (1950).
[3] Biochemic. J. **46**, 261 (1950).
[4] E. EDEN u. K. C. SELLERS, Biochem. J. **44**, 264 (1949)
[5] Rc. Ist. super. Sanità **14**, 222 (1951).

bei p_H 10 in der Wärme oxydiert und das hierbei entstandene Kaliumeisen(II)-cyanid mit 0,001 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung und o-Phenanthrolin-$FeSO_4$ (Ferroin) als Indicator titriert. Mengen von 20—100 μg Vitamin B_1 können mit befriedigender Genauigkeit bestimmt werden.

Reagenzien: 0,001 n Cer(IV)-sulfatlösung wird hergestellt, indem man etwa 0,82 g $Ce(SO_4)_2 \cdot 4\ H_2O$ in 500 ml Wasser unter Zusatz von 28 ml konz. Schwefelsäure löst und mit Wasser auf 1 Liter auffüllt. 500 ml dieser Lösung werden mit 14 ml konz. Schwefelsäure versetzt und mit Wasser zu 1 Liter ergänzt. Zur Titerstellung verwendet man eine Lösung von 0,8447 $K_4FeCy_6 \cdot 3\ H_2O$ in 1 Liter Wasser. Die Titerstellung erfolgt gleichzeitig mit der Vitamin-B_1-Bestimmung. Als Vitamin-B_1-Standard nimmt man eine Lösung von genau 5 mg der 24 Std über Phosphorpentoxyd getrockneten Substanz in 100 ml 0,01 n Salzsäure. Sie wird bei Temperaturen unter 5° C aufbewahrt.

Ausführung: In 50 ml-Meßkolben gibt man je 2 ml der zu untersuchenden Vitamin-B_1-Lösungen, die 1 bzw. 2 mg Vitamin B_1 enthalten, und füllt mit 0,01 n Salzsäure zur Marke auf. Von diesen Lösungen mißt man je 2 ml in Jena-Reagensgläser mit Glasschliffstopfen ab. In ein drittes gibt man 2 ml der Standardlösung und in ein viertes 2 ml 0,01 n Salzsäure als Blindlösung. Zu diesen Lösungen, die 0,04, 0,08 und 0,1 mg Vitamin B_1 aufweisen, fügt man aus einer Halbmikrobürette 1 ml 3‰ige K_3FeCy_6-Lösung und 2 ml einer Lösung, die man durch Vermischen gleicher Volumteile einer Lösung von 1,665 g $Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$ und 0,283 g KH_2PO_4 in 100 ml Wasser und einer Lösung von 0,857 g Na_2CO_3 in 100 ml Wasser erhält. Man bedeckt die Reagensröhren zur Vermeidung der Verdampfung und taucht sie zur Beendung der Oxydation des Vitamins für 5 min ins siedende Wasserbad. Danach kühlt man die 4 Reagensröhren 30 min lang in kaltem Wasser ab, versetzt jede der 4 Röhren mit 1 ml Salzsäure (80 ml konz. Salzsäure mit 20 ml Wasser verdünnt) und titriert nach Zugabe von 2 Tropfen Indicatorlösung mit 0,001 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung aus einer Mikrobürette bis zum Umschlag von Orangerot nach Grüngelb. Die Berechnung erfolgt nach der Formel: Vitamin B_1 in μg $= 100\,(a - c)/(b - c)$. Darin bedeuten a die Milliliter $Ce(SO_4)_2$-Lösung, die von der zu untersuchenden Probe verbraucht wurden, b die bei Titration der Vergleichslösung mit 100 μg Vitamin B_1 verbrauchten Milliliter Meßflüssigkeit, c die von der Blinprobe verbrauchten Milliliter. Der Wert 100 wird eventuell durch die Zahl μg Vitamin B_1 ersetzt, die in der Vergleichsprobe enthalten sind. Bei genauer Einhaltung der Bedingungen sind b und c konstant. In diesem Falle können die μg-Werte aus einer Eichkurve abgelesen werden. Die Werte stimmen bis auf etwa 1—2% überein. Vitamin B_1 enthaltende Tabletten werden mit 0,01 n Salzsäure in der Kälte extrahiert. H. Freytag.

Zur chemischen Bestimmung von Aneurin in Lebensmitteln hat das *Analytical Methods Committee* eine Vorschrift veröffentlicht[1]. Es wird nach der Thiochrommethode gearbeitet; die Abtrennung störender Substanzen wird an einem Silicataustauscher vorgenommen.

Die Einwaage ist so zu bemessen, daß sie nicht mehr als 50 μg Aneurin enthält. Sie wird nach Zugabe von 65 ml etwa 0,1 n Salzsäure 30 min im siedenden Wasserbad gehalten. Der p_H-Wert der Flüssigkeit soll dabei immer unter 4,5 bleiben. Nach Abkühlen stellt man auf p_H 4—4,5 durch Zugabe von 2,5 m Natriumacetatlösung ein. Man gibt 5 ml Enzymlösung (z. B. 6 g Takadiastase in 100 ml Natriumacetatlösung) zu und läßt bei 45—50° 3 Std einwirken. Anschließend kühlt man auf Raumtemperatur ab, zentrifugiert die Mischung, bis die überstehende Lösung klar ist und überführt sie in einen 100 ml-Meßkolben. Der Rückstand wird noch

[1] Analyst (Lond.) **76**, 127 (1951).

3mal mit 10, 10 und 5 ml 0,1 n Salzsäure gewaschen. Nach Zugabe der Waschflüssigkeiten füllt man auf 100 ml auf.

Ein Adsorptionsrohr wird mit 5 g aktiviertem Silicataustauscher (Decalso F der Permutit Co., London), der in Wasser suspendiert ist, gefüllt. Nach Ablaufen des Wassers werden 5 ml 3%ige Essigsäure durch die Säule laufen gelassen. 25 ml des Extraktes gibt man auf die Säule und verwirft das Filtrat. Die Säule wird 3mal mit je 10 ml kochendem Wasser gewaschen, die Waschflüssigkeiten werden verworfen. Dann eluiert man mit 2mal je 10 ml fast kochender saurer KCl-Lösung (8,5 ml konz. Salzsäure auf 1 Liter 25%ige KCl-Lösung). Die Eluate werden in einem 25 ml-Meßkölbchen gesammelt und mit saurer KCl-Lösung auf 25 ml aufgefüllt. Von dieser Lösung werden je 5 ml in 2 Kölbchen pipettiert. In das erste Kölbchen leitet man Stickstoff ein und fügt 5 ml alkalische Kaliumferricyanid-Lösung (3 ml 1%ige Kaliumferricyanidlösung werden mit 15%iger Natronlauge auf 100 ml verdünnt) zu und darauf 25 ml wassergesättigten Isobutylalkohol und schüttelt 90 sec. In das zweite Kölbchen gibt man 5 ml 15%ige Natronlauge und 25 ml Isobutylalkohol und schüttelt in gleicher Weise (unbekannte Blindlösung). Ebenso werden 5 ml einer Standard-Aneurinlösung behandelt. Man überläßt die Mischungen einige Minuten sich selbst, gibt dann zur Trennung der Schichten 1 ml Äthanol zu und rührt die obere Schicht leicht um, bis sie klar ist. Die Fluorescenz dieser Schicht wird im Fluorometer gemessen. Die Berechnung erfolgt in üblicher Weise. L. Acker.

Zur Bestimmung von Aneurin in Milch verglich J. Bouman[1] die Thiochrom-Methode mit der Phycomyces-Methode. Da in der Milch neben Aneurin auch Cocarboxylase vorkommt und beide Stoffe teilweise an Eiweiß gebunden sind, kann eine Bestimmung des gesamten Aneurins nur nach Lösen der Eiweißbindung und Abspalten des Phosphors durchgeführt werden. Verf. benutzt hierzu die Taka-Diastase, die er bei p_H 4 und einer Temperatur von 40° C 16 Std wirken läßt. Die eigentliche Bestimmung wird nach dem Phycomyces-Test mit Phycomyces Blakesleeanus durchgeführt unter Benutzung der Technik von Hamner und Mitarbeiter[2]. Die nach dieser Methode erhaltenen Werte stimmen nur dann mit denen überein, die nach der Thiochrom-Methode erhalten werden, wenn die Adsorption an Frankonit KL angewendet wird. Arbeitet man ohne Adsorption, ergeben sich zu hohe Werte, was darauf zurückgeführt wird, daß in der Milch ein Stoff vorhanden ist, der ebenso wie Aneurin nach Oxydation durch Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung eine blaue Fluorescenz zeigt. J. Koch.

Eine colorimetrische Bestimmungsmethode der Ascorbinsäure mit Hilfe der Phosphormolybdänsäure beschreibt S. Camozzo[3]. Zur Herstellung des haltbaren Reagenses löst man 23,5 g Ammoniummolybdat in möglichst wenig destilliertem Wasser, versetzt mit 50 ml 0,1 n Natronlauge und 3,8 g Trinatriumphosphat und füllt auf genau 1 Liter auf. Die Eichkurve erhält man mittels einer Ascorbinsäurelösung von bekanntem Titer. Man löst 100 mg Ascorbinsäure in einem 100 ml-Meßkolben. In einen anderen 100 ml-Meßkolben bringt man 10 ml der Reagenslösung, 60 ml Wasser und wechselnde Mengen der Ascorbinsäure-Stammlösung, bei 0,5 ml beginnend. Vor dem Auffüllen zur Marke fügt man 6 ml konz. Salzsäure zu. Die Färbung tritt binnen einigen Sekunden auf. Die Kolben beläßt man 2 Std lang in fließendem Wasser, worauf photometriert wird. Bei Konzentrationen unter

[1] Acta physiol. et pharmac. Neerl. (Amsterd.) **2**, 94 (1951). Laboratorium für Physiolog. Chemie der Universität Amsterdam.

[2] Food Research **14**, 291 (1944).

[3] Ann. di Chimica **41**, 188 (1951).

4 mg verwendet man 10 mm-Küvetten, bei höheren Konzentrationen 5 mm-Küvetten. Vergleichslösung ist Wasser. Man benutzt das PULFRICH-Photometer mit dem Filter S-72. Die Eichkurve zeigt geradlinigen Verlauf, insbesondere im Bereich von 0,5—5 mg%. Vergleich mit der 2,6-Dichlorphenol-indophenol-[1] und der Jodatmethode[2] ergab befriedigend übereinstimmende Ergebnisse.

Die Bestimmung in Orangen-, Citronen- und Mandarinensäften erfolgt nach ihrer Behandlung mit Hg(II)-acetat gemäß der von G. BUOGO[3] modifizierten Methode von EMMERIE, die störende Substanzen und Gerbstoffe, die mit Jod reagieren oder Dichlorphenol reduzieren, entfernt, ohne die Ascorbinsäure zu verändern. Die Bestimmung entspricht dem bei Ermittlung der Eichkurve eingehaltenen Vorgang. Die Methode scheint besonders für Reihenuntersuchungen pharmazeutischer Präparate geeignet zu sein. H. FREYTAG.

Zur Methodik der l-Ascorbinsäurebestimmung in Pflanzensubstanzen stellte TH. MARX[4] Untersuchungen an, in denen der Grad der *Stabilisierung von l-Ascorbinsäurelösungen* durch verschiedene Reagenzien gemessen wurde. Von den untersuchten Mitteln übt gesättigte NaCl-Lösung weitaus die größte Schutzwirkung gegen Luftoxydation aus. Bei der Untersuchung von Pflanzensubstanz auf Ascorbinsäure verreibt man das Material üblicherweise mit reinem Sand und verdünnter Trichloressigsäure und titriert dann die Ascorbinsäure in der zentrifugierten Lösung. Es zeigte sich nun, daß man den Sand vorteilhaft durch reines krystallisiertes Natriumchlorid ersetzen kann. Die Ascorbinsäureoxydase wird dadurch inaktiviert, die Oxydation der Säure stark verzögert. Das Kochsalz löst sich beim Überspülen der Probe in ein Becherglas, so daß man in ungefärbtem oder nur schwach gefärbtem Pflanzenmaterial ohne Zentrifugieren direkt titrieren kann. Titriert wurde nach der TILLMANSschen Methode mit Dichlorphenol-indophenol. Bei der Salzverreibung ergeben sich meist höhere Ascorbinsäurewerte als beim Verreiben mit Sand. W. GRÜTZ.

Zur Bestimmung von Vitamin D in Fischtranen verwenden I. N. GARKINA und V. N. BUKIN[5] die Reaktion mit Antimon(III)-chlorid. Vitamin A wird durch Adsorption an Bentonit abgetrennt, Sterine werden mit Digitonin gefällt. Die erhaltenen Zahlen stimmen mit den aus biologischen Versuchen ermittelten Werten hinreichend überein. Die Abweichung beträgt $\pm 25\%$. Bei der Bestimmung von Vitamin D in bestrahlten Fischtranen werden um 72% höhere Werte erhalten als bei der biologischen Bestimmung. Diese Abweichung wird durch Photolyseprodukte verursacht, z. B. durch Tachysterin, welches mit Digitonin nicht gefällt wird und mit $SbCl_3$ ebenso reagiert wie Vitamin D. Es wird daher eine ergänzende Behandlung des nicht verseifbaren Rückstandes mit Maleinsäureanhydrid durchgeführt. In diesem Fall beträgt die Abweichung nur 9%.

Zur Herstellung der Adsorptionssäule trocknet man fein zerkleinertes Bentonit 2—3 Std bei 100°, kocht dann 1 Std mit 2 n Salzsäure, wäscht mit Salzsäure, trocknet erneut und füllt das Material in ein 1,5 cm weites und 20—25 cm langes Rohr ein. Die Höhe der Bentonitschicht richtet sich nach dem Vitamin-A-Gehalt in der Substanz und beträgt bei einem Gehalt bis 500 IE je 1 g Tran 5—6 cm, bei 500—1000 IE bis zu 10 cm. Das obere Ende des Adsorbenten wird mit einer

[1] F. GSTIRNER, „Chemisch-physikalische Vitaminbestimmungsmethoden", S. 155, Stuttgart 1951.

[2] Ann. di Chimica **28**, 347 (1938).

[3] Ann. di Chimica **25**, 679 (1935).

[4] Landwirtschaftl. Forschung **2**, 229 (1950).

[5] Biochimija **16**, 176 (1951) [Russisch].

1 cm starken Schicht von frischgeglühtem Na_2SO_4 bedeckt. Die Adsorptionskolonne wird vor der Benutzung mit 0,5 ml Chloroform getränkt und dann die zu untersuchende Lösung mit einer Geschwindigkeit von 40—50 Tropfen/min durchgeleitet. Die Kolonne wird danach 3mal mit je 15 ml Chloroform gespült, ohne Abwaschen des gebildeten blauen Ringes des farbigen Vitamin-A-Komplexes. — Analysengang: Man erwärmt 5—10 g Fischtran oder 1 g bestrahlten Tran mit 25—50 ml bzw. 10—15 ml 10%iger alkoholischer KOH-Lösung 45 bis 50 min unter Rückfluß. Das Gemisch wird nach beendeter Verseifung mit 1 Teil Wasser verdünnt und 3mal mit je 25—35 ml Äther extrahiert. Die vereinten Auszüge werden 3mal mit je 50 ml Wasser gewaschen, 30—40 min über Na_2SO_4 getrocknet. Man destilliert den Äther in CO_2-Strom ab, löst den nicht-verseiften Rückstand in 20 ml Chloroform und leitet die Lösung zur Abtrennung von Vitamin A durch die Bentonitkolonne. Das erhaltene Eluat wird in CO_2-Atmosphäre eingedampft und der Rückstand in 3—6 ml trockenem Alkohol gelöst. Man erwärmt die Lösung zum Sieden und fällt Sterine mit der 6—8fachen Menge 85%iger alkoholischer Lösung von Digitonin, trennt den Sterin-Digitonitkomplex, wäscht mit Alkohol und Äther und trocknet 40—50 min bei 100°. Der Umrechnungsfaktor für Cholesterin ist 0,2431. Das Filtrat wird mit der 2fachen Menge Wasser verdünnt und Vitamin D 3mal mit je 25 ml Äther extrahiert. Man wäscht die ätherischen Auszüge 3mal mit je 5 ml Wasser, trocknet mit Na_2SO_4, dampft im CO_2-Strom ein und löst den Rückstand in 2—5 ml Chloroform. 1 ml der Chloroformlösung wird mit 6 ml gesättigter Lösung von $SbCl_3$ in Chloroform und 2—3 Tropfen frischdestilliertem Acetylchlorid versetzt. Die Intensität der entstandenen Rosafärbung wird nach 4 min im Elektrophotometer unter Anwendung von Blaufilter gemessen. Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve. — Zur Bestimmung von Vitamin D in bestrahlten Tranen extrahiert man die alkoholische Lösung der nicht-verseiften Fraktion nach Verdünnen mit Wasser mit Äther, destilliert den Äther ab und löst den gewogenen Rückstand in 15—20 ml Benzol. Die Lösung wird mit der 7fachen Menge Maleinsäureanhydrid (benzolische Lösung, bezogen auf Tachysterin), versetzt und 30 min bei 75° in CO_2-Strom erwärmt. Man destilliert Benzol im Vakuum ab, löst den Rückstand in Chloroform und bestimmt Vitamin D mit $SbCl_3$. A. Trofimow.

Druckfehlerberichtigungen.

In dem Referat T. V. Arden, F. H. Burstall und R. P. Linstead, „Eine chromatographische Methode für Nachweis und Bestimmung von Uran", diese Z. **132**, 432 (1951), 4. Zeile von oben, fehlt das Literaturzitat: J. Chem. Soc. (London) **1949**, Suppl. 311.

In dem Referat A. K. Kostjakova „Zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Acrichin und Rivanol", diese Z. **135**, 455 (1952), 10. Zeile von unten, ist *Acrichin* (Malariamittel, identisch mit *Atebrin*) irrtümlich mit Acridin übersetzt.

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Universität Jena
(Direktor: Prof. Dr. G. Michael).

Flammenphotometrische Rubidium-Bestimmung.

Von
H. E. Freytag.

Mit 4 Textabbildungen.

(Eingegangen am 31. März 1952.)

Vor einiger Zeit hat in dieser Zeitschrift E. Wilberg[1] über eine Methode zur flammenphotometrischen Li-Bestimmung berichtet. Da es sich im weiteren Verlaufe unserer physiologischen Untersuchungen über Stoffaufnahme und Plasmastruktur als ratsam erwies, auch Rb in den Kreis der Testelemente einzubeziehen, wurde der Versuch unternommen, seine quantitative Bestimmung ebenfalls mit dem Flammenphotometer vorzunehmen. Dieser Versuch ist soweit gelungen, daß nunmehr das Flammenphotometer auch zur Bestimmung dieses analytisch sonst nur recht umständlich faßbaren Elementes verwendet werden kann.

Spektrallinienverteilung und Filterselektionsbereiche.

Bei dem Versuche, die flammenphotometrische Methode auf die Li-Bestimmung auszudehnen, wurde von E. Wilberg[1] zunächst ein Li-Farbfilter verwendet, welches für die K-Linien weitgehend durchlässig war. Dagegen war das da[illegible]als benutzte K-Farbfilter für Li undurchlässig, und so konnten aus unbekannten Li-K-Mischlösungen die Teilkonzentrationen durch eine geeignete Subtraktionsmethode ermittelt werden. Die Verteilung der Emissionslinien und die Selektionsbereiche der Filter (Abb. 1) lassen diese Möglichkeit erkennen. Auch daß in den Versuchen von Wilberg bei späterer Verwendung eines Li-Interferenzfilters die K-Subtraktion bei schwachen K-Konzentrationen sich erübrigte, gibt Abb. 1 zu erkennen, da offenbar trotz weit auslaufender Filtercharakteristik die K-Linien keine erheblichen Abweichungen des Li-Meßwertes vom Li-Standard verursachen können und sich erst mit höheren K-Konzentrationen ein stärker werdender Störeffekt bemerkbar macht.

Anders aber liegen nun die Verhältnisse, wenn außer K und Li noch Rb in der Lösung auftritt. Nach Abb. 1 ergibt sich, daß eine Verwendung einfacher Farbfilter nicht mehr ausreicht. Bei Anwendung von drei Interferenzfiltern (für jedes der betr. Elemente ausgewählt) erkennt man, daß wohl Li bei rel. geringen K-Konzentrationen bestimmt werden kann und bei höheren die Korrektur durch die Wilbergsche „Subtraktionsmethode" nötig wird, wozu jedoch die K-Konzentration bekannt sein

muß. Die Bestimmung der K- und Rb-Konzentrationen ist jedoch mit Hilfe der Subtraktionsmethode unmöglich, da beide sich gegenseitig stören und sowohl die K- als auch die Rb-Standardkurve bei üblicher direkter Ablesung falsche Werte liefern müssen. Wenn auch $K_{769,9}$ und $K_{766,5}$ in einen Bereich sehr geringer Durchlässigkeit des Rb-Filters fallen, so sind sie doch wiederum so stark, daß sie einen erheblichen

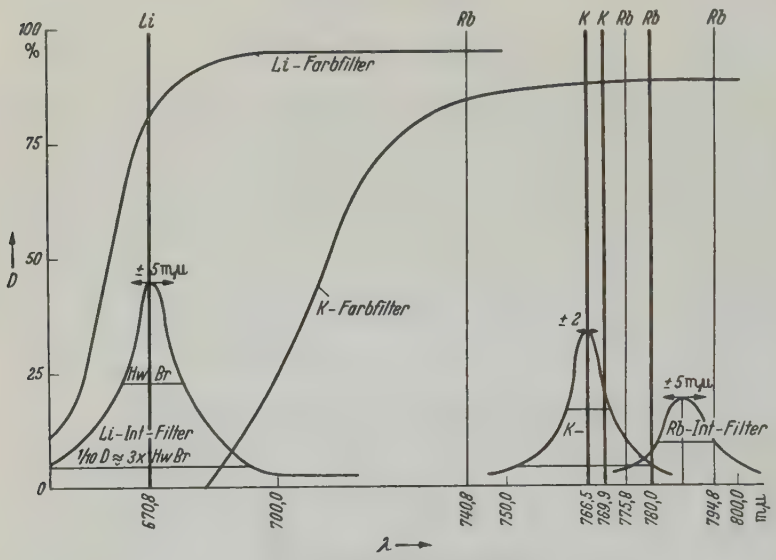


Abb. 1. Filterselektionsbereiche.

Fehler bei der allgemein üblichen Ermittlung über den Standard verursachen. Ebenso machen es die Rb-Linien unmöglich, die K-Standardkurven zur direkten Konzentrationsermittlung heranzuziehen.

Das Problem der Rb-Bestimmung läuft also letzten Endes auf eine Trennung von zwei sich infolge Filterdurchlässigkeit gegenseitig störenden Mischpartnern, in unserem Falle auf eine Trennung von K und Rb hinaus, da nach Abb. 1 auch die Hoffnung scheitern mußte, dieses Ziel mit Hilfe einfacher Selektivierung durch entsprechend „enge" Interferenzfilter zu erreichen — eben aus Gründen ungünstiger Linienverteilung und begrenzter Durchlässigkeitsenge der verwendeten Filter.

Bei der Entwicklung der Methode wurden folgende Interferenzfilter in Kombination mit Farbfiltern verwendet:

IF 787 a, Nr. 505/4 a, $\lambda_{max} = 788\,m\mu \pm 5$, $D_{max} = 19{,}5$, $HwBr = 11{,}0\,m\mu$ für Rb
SIF 767 a, Nr. 1304/7, $\lambda_{max} = 767\,m\mu \pm 2$, $D_{max} = 33{,}7\%$, $HwBr = 8{,}64\,m\mu$ für K.

Die Durchlässigkeitskurven der Interferenzfilter in Abb. 1 sind aus den angegebenen Filterdaten und dem Hinweis: $^1/_{10}\,D \sim 3 \times HwBr$ nachkonstruiert, während die der Farbfilter nach Angaben der Fa. Zeiss gezeichnet wurden.

Die von Wilberg verwendeten Filter (Li-Interferenzfilter IF 671, Nr. 41/3, $\lambda_{max} = 671{,}7 \pm 5\ m\mu$, $D_{max} = 44{,}3\%$, HwBr = 13,7 $m\mu$ und Farbfilter RG 5) sind ebenfalls mit ihrer Durchlässigkeitscharakteristik in Abb. 1 aufgenommen worden.

Ableitung der Methode aus der vermutlichen Addition der Mischpartnerintensitäten.

Nimmt man die Galvanometerausschläge sowohl der K- als auch der Rb-Standardlösungen durch das K- und durch das Rb-Interferenzfilter auf (SKT_K, bzw. SKT_{Rb}) und trägt die von den Wasserwerten (W_K bzw. W_{Rb}) befreiten Ausschläge (S_K bzw. S_{Rb}) in Koordinatensysteme ein, so erhält man die nach Abb. 1 qualitativ zu erwartenden Standardkurven (E_K und E'_{Rb} = K- und Rb-Standard durch K-Filter; E_{Rb} und E'_K = Rb- bzw. K-Standard durch Rb-Filter) der Abb. 2.

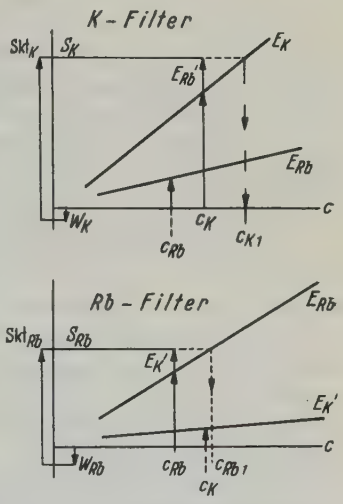


Abb. 2. K-Filter und Rb-Filter.

Eine Lösung, die beide Mischpartner mit den Konzentrationen c_K und c_{Rb} enthält, wird entsprechend den in (1) gefundenen, offenbar additiven Verhältnissen, — durch Filter K gemessen — den Ausschlag S_K und — durch Filter Rb gemessem — den Ausschlag S_{Rb} erzeugen. Bei üblicher Konzentrationsermittlung ergäben sich die Fehlmessungen c_{K_1} und c_{Rb_1}.

Einfache Addition vorausgesetzt, wäre also S_K um den Wert E'_{Rb} und S_{Rb} um E'_K zu verringern, um dann die Konzentrationsermittlung über die Standardkurven vornehmen zu können. Dazu müßte aber mindestens eine der beiden unbekannten Konzentrationen bekannt sein.

Die beiden schematisierten Standardkurven lassen erkennen, daß

$$S_K = E_K + E_{Rb} \text{ und } S_{Rb} = E_{Rb} + E'_K$$

ist. Ferner ist jede Standardkurve eine Funktion der betreffenden Konzentration und der Gesamtdurchlässigkeit D der Apparatur für die durch die jeweilige Konzentration erzeugte Lichtintensität, wobei D wiederum selbst von der gegebenen Filterdurchlässigkeit, der Blendenöffnung und der Sensibilität der lichtelektrischen Zelle abhängt. — Danach lassen sich für die Standardkurven die Gleichungen

$$E_K = D_K \cdot c_K \quad \text{und} \quad E'_{Rb} = D'_{Rb} \cdot c_{Rb}$$

für das K-Filter und

$$E_{Rb} = D_{Rb} \cdot c_{Rb} \quad \text{und} \quad E'_K = D'_K \cdot c_K$$

für das Rb-Filter aufstellen. Diese vier Standardfunktionen nun in die

vorher ermittelten Beziehungen eingesetzt, ergeben zwei Bestimmungsgleichungen für die in ihnen enthaltenen beiden Unbekannten c_K und c_{Rb}:

$$S_K = D_K \cdot c_K + D'_{Rb} \cdot c_{Rb} \quad \text{und} \quad S_{Rb} = D'_K \cdot c_K + D_{Rb} \cdot c_{Rb}.$$

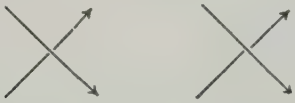
Daraus erhält man die beiden gesuchten Konzentrationen:

$$c_K = \frac{S_K \cdot D_{Rb} - S_{Rb} \cdot D'_{Rb}}{D_K \cdot D_{Rb} - D'_K \cdot D'_{Rb}} \tag{1a}$$

$$c_{Rb} = \frac{S_{Rb} \cdot D_K - S_K \cdot D'_K}{D_K \cdot D_{Rb} - D'_K \cdot D'_{Rb}}. \tag{1b}$$

Man kann auch auf anderem Wege zu den unbekannten Teilkonzentrationen kommen. Von S_K ausgehend wird über E_K die offensichtlich falsche c_{K_1} aufgesucht, ebenso mit S_{Rb} über $E_{Rb} \to c_{Rb_1}$. Dann wird c_{K_1} in E'_{K_1}-Skalenteile übersetzt und E'_{K_1} von S_{Rb} abgezogen, ebenso $c_{Rb_1} \to E'_{Rb_1}$ übersetzt und von S_K abgezogen. Mit $(S_K - E'_{Rb_1})$ läßt sich nun aus dem K-Hauptstandard (E_K) der etwas genauere Wert c_{K_2} ermitteln, ebenso mit $(S_{Rb} - E'_{K_1})$ aus E_{Rb} der genauere Wert c_{Rb_2}.

$$S_K \to c_{K_1},\ (S_K - E'_{Rb_1}) \to c_{K_2},\ (S_K - E'_{Rb_2}) \to c_{K_3}, \ldots$$



(Schema 2)

$$S_{Rb} \to c_{Rb_1},\ (S_{Rb} - E'_{K_1}) \to c_{Rb_2},\ (S_{Rb} - E'_{K_2}) \to c_{Rb_3}, \ldots$$

Wiederholt man den ganzen Vorgang noch einige Male, so muß man schließlich zu genaueren Werten kommen.

Führt man ebenfalls die verschiedenen Durchlässigkeiten (D_K D'_{Rb} usw.) in das soeben schematisierte Näherungsverfahren ein, so lassen sich, wie hier nur angedeutet werden soll, die beiden Konzentrationsgleichungen ebenfalls gewinnen.

Wäre übrigens nur ein Filter, z B. das Rb- Filter für K durchlässig ($D'_{Rb} = 0$), so ginge Gleichung (1a) über in $c_K = \frac{S_K}{D_K}$, d. h. der Standard E_K ist für die direkte c_K-Ermittlung anwendbar geworden ($S_K \equiv E_K$).

Die Gleichung (1b) formte sich unter derselben Voraussetzung ($D_{Rb} = 0$) um in $c_{Rb} = \frac{S_{Rb}}{D_{Rb}} - S_K \frac{D'_K}{D_K \cdot D_{Rb}}$ und, da $c_K = \frac{S_K}{D_K}$ ist, in $c_{Rb} = \frac{S_{Rb} - c_K \cdot D'_K}{D_{Rb}}$ ($S_{Rb} \neq E_{Rb}$, sondern hier ist $E_{Rb} = S_{Rb} - E'_K$). Man erhält offenbar eine Formel für die Subtraktionsmethode.

Wäre das zweite Filter auch für die Mischpartner undurchlässig ($D'_{Rb} = 0$, $D'_K = 0$), träte also der Normalfall üblicher Messungen ein, so zeigen auch (1a) und (1b) die direkte Gültigkeit beider „Hauptstandards" an ($S_K \equiv E_K$ und $S_{Rb} \equiv E_{Rb}$).

Es müßte also nun bei Kenntnis der vier verschiedenen Durchlässigkeitsfunktionen trotz der gegenseitigen Störungen durch den Mischpartner grundsätzlich möglich sein, mit Hilfe der Formeln (1a) und (1b) die Anwendung der flammenphotometrischen Analyse auch auf die Rb-Bestimmung auszudehnen.

Approximation der Standardkurven und Einbau in die Konzentrationsgleichungen.

Wie auch aus den Dimensionen der „Durchlässigkeiten" hervorgeht [*Skt*/mval], sind diese identisch mit den jeweiligen Steigungen der Standardkurven. Der Verlauf aufgenommener Standardkurven zeigt, daß „D" leider kein konstanter Faktor ist, die Gesamtdurchlässigkeit der Apparatur sich also mit der Intensität der selektivierten Linien ändert.

Anstatt jedoch die D-Funktionen nun für jeden Punkt zu ermitteln und in die Gleichungen einzubauen, erscheint es angebrachter, die empirisch ermittelten Ordinatenwerte der Standardkurven mittels eines Polynoms zu approximieren und aus den gefundenen Näherungsfunktionen, ähnlich vorhergehendem, die beiden Bestimmungsgleichungen für c_K und c_{Rb} zu bilden.

In Anbetracht des Schwankungsbereiches der Galvanometerausschläge und der doch nur geringen Standardkurvenkrümmungen erwies es sich als vollkommen ausreichend, wenn man die mit den entsprechenden Standardlösungen gewonnenen Galvanometerausschläge an das einfachste Polynom, die lineare Funktion, annäherte — die Durchlässigkeiten also (an deren Stelle hier nun gewissermaßen die Steigungen der linearen Funktionen treten) innerhalb der Approximationsbereiche als konstant ansah. Bei richtiger Wahl der Steigungen und Ordinatenabschnitte, welche beide den Verlauf linearer Funktionen bestimmen, müssen die gefundenen Meßwerte aus den Standardlösungen gegenüber den postulierten Werten der einzuführenden Geraden die geringsten Abweichungen innerhalb der Approximationsbereiche zeigen.

Die Approximation sei hier für den K-Standard (E_K) durchgeführt, wobei gleichzeitig die allgemeinen Formeln zur Errechnung von Steigung und Ordinatenabschnitt auch der anderen gesuchten linearen Funktionen gewonnen werden.

Ableitung der Approximationsformeln: Aus dem aufgenommenen K-Standardkurvenverlauf wird ein möglichst linearer Bereich herausgegriffen und durch ihn soll die sich am besten anschmiegende Gerade $E_K = m_K c_K + p$ gelegt werden.

Die gefundenen Meßwerte E_{K_i} des Standards E_K zeigen gegenüber den postulierten Werten $(m_K c_{K_i} + p)$ der einzuführenden Geraden die Abweichungen $v_i = E_{K_i} - (m_K c_{K_i} + p)$. Diese Abweichungen können bei richtiger Wahl der Konstanten m_K und p ein Minimum werden. Aufgabe ist es nun, *diese* beiden Konstanten zu ermitteln.

Nach der Gaussschen Forderung soll die Summe der Quadrate der Abweichungen der an den gemessenen Größen E_{K_i} anzubringenden Korrekturen v_i ein Minimum sein ($[vv] \doteq$ Min!).

$$[vv] = \Sigma\,(E_{K_i} - m_K c_{K_i} - p)^2 = \text{Min!}$$

oder, dasselbe anders ausgedrückt,

$$Q\,(p, m_K) \equiv \Sigma\,(p + m_K c_{K_i} - E_{K_i})^2 = \text{Min!}$$

Soll diese Forderung erfüllt werden, so müssen die partiellen Ableitungen dieser Funktion von p und m_K nach den Veränderlichen p und m_K verschwinden, also $= 0$ werden.

Es muß also sein:

$$Q(p) \equiv 2\,\Sigma\,(p + m_K c_{K_i} - E_{K_i})^1 \cdot 1 \doteq 0,\ \Sigma\, v_i = 0$$
$$Q(m_K) \equiv 2\,\Sigma\,(p + m_K c_{K_i} - E_{K_i})^1 \cdot c_{K_i} \doteq 0,\ \Sigma\, v_i \cdot c_{K_i} = 0.$$

Es ergeben sich die Summen, laut Gauss mit Klammern bezeichnet:

$$n \cdot p + [c_K] m_K - [E_K] = 0 \qquad = [v] \quad = 0$$
$$[c_K]\, p + [c_K c_K] m_K - [c_K E_K] = 0 \qquad = [v \cdot c_K] \quad = 0.$$

Man erhält so zwei lineare Gleichungen, — zwei Bestimmungsgleichungen für die beiden gesuchten Unbekannten p und m_K, welche ausgerechnet und in die Gleichung der Geraden ($E_K = m_K c_K + p$) eingesetzt mit ihr *die* Werte für Ordinatenabschnitt und Steigung ergeben, die den gefundenen Galvanometerausschlägen (in diesem Falle also des K-Standards) am besten entsprechen:

$$[c_K] m_K + np = [E_K]$$
$$[c_K c_K]\, m_K + [c_K]\, p = [c_K E_K]$$

und daraus

$$m_K = \frac{[E_K]\,[c_K] - [c_K E_K]\, n}{[c_K]\,[c_K] - [c_K c_K]\, n} \tag{3}$$

$$p = \frac{[c_K]\,[c_K E_K] - [c_K c_K]\,[E_K]}{[c_K]\,[c_K] - [c_K c_K]\, n}. \tag{4}$$

Für das nachfolgende Beispiel sei hier die Approximation der K-Standardwerte auch zahlenmäßig durchgeführt:

c_K	E_{K_i}	$c_{K_i} c_{K_i}$	$c_{K_i} E_{K_i}$
0,1	105	0,01	10,5
0,2	240	0,04	48,0
0,3	360	0,09	108,0
0,4	465	0,16	186,0
1,0	1170	0,30	352,5
$= [c_K]$	$= [E_K]$	$= [c_K c_K]$	$= [c_K E_K]$

$$m_K = \frac{1170 \cdot 1 - 352{,}5 \cdot 4}{1 \cdot 1 - 0{,}3 \cdot 4} = 1200 \tag{3a}$$

$$p = \frac{1 \cdot 352{,}5 - 0{,}3 \cdot 1170}{1 \cdot 1 - 0{,}3 \cdot 4} = -7{,}5. \tag{4a}$$

Mit den anderen Standardwerten wird analog nach Formel (3) und (4) dasselbe durchgeführt und man erhält insgesamt m_K, p; m'_{Rb}, q' und m_{Rb}, q; m'_K, p'.

Nun müssen noch die nach der Approximation geltenden Formeln für c_K und c_{Rb} entwickelt werden.

Für die Haupt- und Nebenstandards gelten nunmehr die linearen Funktionen

$$E_K = m_K c_K + p \qquad E'_{Rb} = m'_{Rb} c_{Rb} + q'$$
$$E_{Rb} = m_{Rb} c_{Rb} + q \qquad E'_K = m'_K c_K + p'.$$

Daraus erhält man wieder mit $S_K = E_K + E'_{Rb}$ und $S_{Rb} = E_{Rb} + E'_K$ die beiden Bestimmungsgleichungen

$$S_K = m_K c_K + m'_{Rb} c_{Rb} + p + q'$$
$$S_{Rb} = m_{Rb} c_{Rb} + m'_K c_K + q + p'$$

aus denen sich die Konzentrationsformeln ergeben:

$$c_K = (S_K - p - q') \frac{m_{Rb}}{m_{Rb} m_K - m'_{Rb} m'_K} - (S_{Rb} - q - p') \frac{m'_{Rb}}{m_{Rb} m_K - m'_{Rb} m'_K} \quad (5a)$$

$$c_{Rb} = (S_{Rb} - q - p') \frac{m_K}{m_{Rb} m_K - m'_{Rb} m'_K} - (S_K - p - q') \frac{m'_K}{m_{Rb} m_K - m'_{Rb} m'_K}. \quad (5b)$$

Abweichung von der Addition.

Bei den Konzentrationsermittlungen mit Hilfe der eben abgeleiteten Formeln traten jedoch noch zu große Ungenauigkeiten auf, so daß die Vermutung nahe lag, die eingangs angenommene reine Addition der Mischpartnerintensitäten sei falsch, zumal die in (1) und (3) festgestellte p_H-Abhängigkeit durch Angleich der Standardkurven ausgeschaltet worden war. Eine Beeinflussung der Meßwerte durch in der Lösung vorhandenes Ca, Na oder Li konnte ebenfalls nicht als Störungsgrund angesehen werden, da einmal die Additionsfehler auch bei reinen K-Rb-Mischlösungen auftraten und andererseits Probelösungen mit wechselnden Begleitkonzentrationen keine Verschiebung der Standardkurven, etwa gar in dem Maße wie ein Säurezusatz, verursachten.

Mit Mischlösungen bekannter Konzentrationen von K und Rb wurde daraufhin nachgeprüft, ob und in welchem Maße Abweichungen von der Addition bei variablem Mischpartnerverhältnis auftraten. — Diese Abweichungen traten auf, wurden in Δ-Diagrammen (Abb. 3b u. d) festgehalten und dürften als eine allgemeine Erscheinung bei derartigen Messungen angesehen werden —, verursacht durch Wechselwirkung der Mischpartnerlinien und ihrer Intensitäten.

H. König[2] hat u. a. die spektrale Verteilung der Superpositionsfehler untersucht, indem er einer gleichbleibenden Vorbelastung der Se-Sperrschichtzelle mit λ_1 konstanter Intensität eine Strahlung λ_2 ballistisch überlagerte und damit die auftretenden Abweichungen vom Superpositionsgesetz in einem Diagramm festhalten konnte. Er stellte fest, daß bei Wellenlängen < 600 mμ diese Abweichungen sehr klein, jedoch für längere Wellen (im Rot) wiederum beträchtlich größer wurden.

Wir sind infolge der spektralen Verteilung der zu benutzenden Linien für K und Rb an das rote Wellenband gefesselt und müssen daher auf Grund der dort nach Feststellung Königs zu erwartenden starken Abweichungen vom Superpositionsgesetz auch mit dem Auftreten von starken Superpositionsfehlern rechnen.

Das Königsche Fehlerdiagramm wurde erhalten durch Variation der Wellenlängen bei konstanten Intensitäten. — Hier aber sind nun die Wellenlängen konstant, und somit kann bei dem gegebenen Superpositionsfehler nur das variable Verhältnis der Mischpartnerkonzentrationen und die damit wechselnde Intensität

ihrer Liniengruppen den Kurvenverlauf der Δ-Diagramme gezeichnet haben — modifiziert noch durch Filterdurchlässigkeiten und Zellcharakteristik.

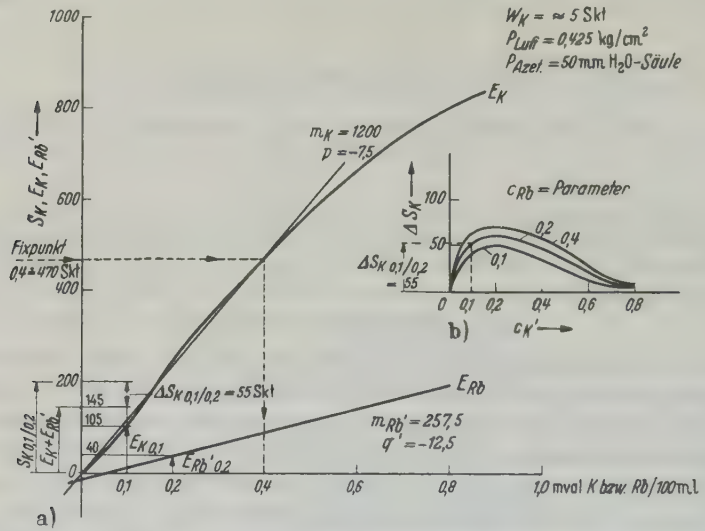


Abb. 3a u. 3b. Durch das K-Interferenzfilter aufgenommene Kurven. Die Bezeichnung der unteren Kurve soll lauten E_{Rb}' und nicht E_{Rb}.

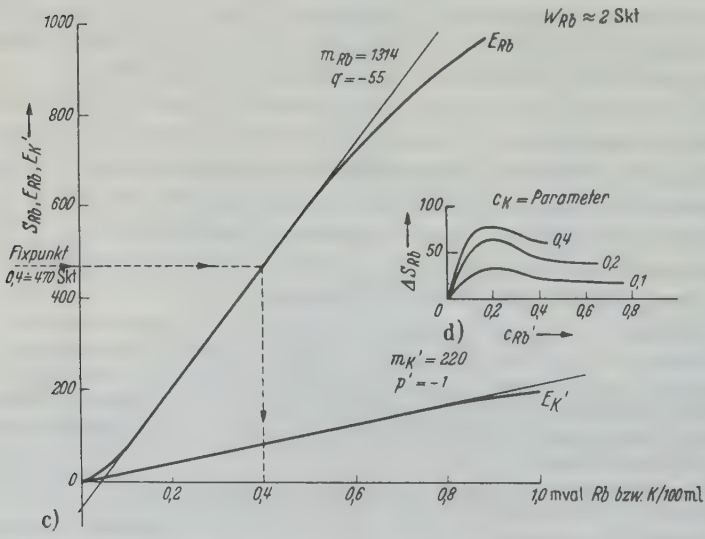


Abb. 3c u. 3d. Durch das Rb-Interferenzfilter aufgenommene Kurven.

Damit können die in den Diagrammen (Abb. 3b und d) dargestellten Additionsabweichungen als durch Filterdurchlässigkeit und Zellcharakteristik modifizierte Intensitätsverteilungen des für die betreffenden Δ-Gruppen konstanten, vorgegebenen Superpositionsfehlers gedeutet werden.

Bei einem Versuche der Deutung des qualitativen Δ-Kurvenverlaufes erwies sich u. a. die Annahme als dienlich, daß dann ein größtes, durch Filter und Zelle noch unmodifiziertes Δ auftritt, wenn die Gesamtintensitäten der Liniengruppen beider Mischpartner relativ zueinander gleichgroß sind.

Wie nun auch die Erklärung sei, hier genügt es zu wissen, mit welchen Meßstörungen durch die auftretenden Additionsfehler zu rechnen ist.

Es blieb vorerst keine andere Möglichkeit, als diese Fehlerdiagramme mit bekannten Mischpartnerkonzentrationen aufzustellen. Aus diesen sucht man dann über die durch eine Näherung zu ermittelnden ungenauen c'_{K} und c'_{Rb} die entsprechenden Additionsfehler ΔS_{K} und ΔS_{Rb} auf und subtrahiert sie von den Meßwerten S_{K} und S_{Rb} (siehe nachfolgendes Beispiel!).

Die vollständigen Formeln zur exakten Konzentrationsermittlung lauten daher:

$$c_{K} = (S_{K} - p - q' - \Delta S_{K}) \frac{m_{Rb}}{m_{K} m_{Rb} - m'_{K} m'_{Rb}} - \\ - (S_{Rb} - q - p' - \Delta S_{Rb}) \frac{m'_{Rb}}{m_{K} m_{Rb} - m'_{K} m'_{Rb}} \quad (6a)$$

$$c_{Rb} = (S_{Rb} - q - p' - \Delta S_{Rb}) \frac{m_{K}}{m_{K} m_{Rb} - m'_{K} m'_{Rb}} - \\ - (S_{K} - p - q' - \Delta S_{K}) \frac{m'_{K}}{m_{K} m_{Rb} - m'_{K} m'_{Rb}}. \quad (6b)$$

Als Näherung wird man entweder das Verfahren der „stufenweisen Subtraktion" nach dem Schema (2) anwenden können, oder man berechnet c'_{K} und c'_{Rb} aus (5a) und (5b), indem man ΔS_{K} und ΔS_{Rb} zunächst unberücksichtigt läßt.

Die Formeln (6a) und (6b) ermöglichen es nun, die Konzentrationen der beiden sich störenden Mischpartner K und Rb aus den mit beiden Filtern gewonnenen Fehlausschlägen exakt zu berechnen — ohne Rücksicht darauf, ob die Interferenzfilter geringe oder hohe Halbwertsbreiten haben, bzw. ob sie gut oder schlecht selektivieren.

Praktische Durchführung von Rb- und K-Bestimmungen.

a) Meßeinrichtung und Vorbereitungen.

Die folgenden Messungen wurden mit dem ZEISS-Flammenphotometer Modell III ausgeführt. Verwendet wurden die mit ihrer D-Charakteristik in Abb. 1 wiedergegebenen Interferenzfilter. Die Se-Sperrschichtzelle wirkte auf ein empfindliches RUHSTRAT-Galvanometer.

Um zu genauen Messungen zu gelangen, wurden die Arbeitspunkte (P_{Luft}, $P_{Acetylen}$) so gelegt, daß eventuelle Druckschwankungen sich möglichst wenig auf die Lichtzeigerausschläge auswirken konnten und außerdem die Flamme in der vorgeschriebenen Weise ruhig und gleichmäßig brannte. Dazu können die Auswirkungen der verschiedenen Betriebsdrucke bei Durchgang einer Lösung mittlerer, konstanter Konzentration in Diagrammen aufgenommen werden. [$Skt = f(P_{Acet.})$, P_{Luft} = Parameter und $Skt = f(P_{Luft})$, $P_{Acet.}$ = Parameter]. Zur Wahl der optimalen Arbeitspunkte werden diejenigen beiden engen Druckbereiche gesucht, in denen in beiden Diagrammen ein möglichst paralleler Verlauf der Druckkurven zur Abszisse auftritt.

Die Standardreihen müssen ungefähr denselben Säuregrad besitzen wie die zu messenden Lösungen. Daß die Anwesenheit von Ca-, Na-, Li-Ionen, wie schon E. Wilberg[3] feststellte, keinen Einfluß auf die Messung von *K* und *Li* durch die verwendeten Filter ausübt, konnte auch hier für Rb in Konzentrationen bis zu 3 mval/100 ml bestätigt werden. — Eine Störung kann nur einem infolge zunehmender Viscosität der Lösung veränderten Zerstäubungsmechanismus zugeschrieben werden, wie schon Gerlach (3) beobachtete.

1. Ermittlung der Standardkurven und Aufnahme der Mischlösungen.

Die Vorbereitungen für die K-, Rb-Bestimmungen beginnen mit der Ermittlung der Standardkurven.

Beispielsweise möge als erstes das K-Interferenzfilter des Flammenphotometers in den Strahlengang eingeschaltet sein. Durch dieses wird nun zunächst die K-Standard-Konzentrationsreihe gemessen* und man erhält durch Übertragung der vom Wasserwert (W_K) befreiten Meßwerte ($= E_K$) auf Millimeterpapier den „Hauptstandard" E_K der Abb. 3a. — Danach wird bei gleicher Blendeneinstellung und durch dasselbe K-Filter auch die Rb-Standard-Konzentrationsreihe gemessen, wobei ebenfalls von jedem der erhaltenen Galvanometerschläge der Wasserwert des K-Filters (W_K) abgezogen werden muß. Durch Übertragung dieser so gewonnenen Werte in Abb. 3a ergibt sich der „Nebenstandard" E'_{Rb}.

Nun wird das Rb-Filter in den Strahlengang eingeschaltet. zunächst die Rb-Konzentrationsreihe gemessen* (wobei hier von den einzelnen Galvanometerausschlägen nun die Wasserwerte des Rb-Filters (W_{Rb}) abgezogen werden), die erhaltenen Werte ($= E_{Rb}$) als Hauptstandard E_{Rb} in Abb. 3c übertragen und danach durch das gleiche Filter auch der „Nebenstandard" E_K', mit der K-Konzentrationsreihe bei gleichbleibender Blendeneinstellung gemessen und in Abb. 3c eingezeichnet.

2. Approximation und Faktorenermittlung.

Alle Standardkurven (E_K, E'_{Rb} und E_{Rb}, E'_K) müssen nun als lineare Funktionen ausgedrückt werden, d. h. also: Für jede Standardkurve muß *die* Steigung und *der* Ordinatenabschnitt (welche ja beide den Verlauf linearer Funktionen bestimmen) gesucht werden, mit denen die postulierten linearen Funktionen sich am besten an die soeben durch Messung ermittelten Standardkurven anschmiegen. Dazu wird aus den Kurven ein möglichst linearer Bereich herausgegriffen, durch den die Geraden gelegt werden sollen. Mit den Formeln 3 und 4 lassen sich durch Einsetzen der betr. Standardmeßwerte Steigung und Ordinatenabschnitt aller 4 Funktionen errechnen. (Für den Standard E_K ist diese „Annäherung" zahlenmäßig in Abschn. 3 durchgeführt worden.)

In Abb. 3a und 3c sind die „Näherungsgeraden" eingezeichnet und die beiden den Verlauf der Geraden festlegenden, aus Formel 3 und 4 errechneten Werte jeweils vermerkt.

---

* Es empfiehlt sich, bei der Festlegung der Standardkurven für die „Hauptstandards" (E_K und E_{Rb}) bei beiden Filtern einen identischen „Fixpunkt" anzunehmen (hier 0,4 mval K und 0,4 mval Rb = 470 Skt), indem mit der Blende während des Zerstäubens auf den gewählten Zeigerausschlag eingeregelt wird. Man hat dann die Möglichkeit, die später zur ΔS_K- und ΔS_{Rb}-Ermittlung aufzunehmenden Diagramme trotz eventuell zu erneuernder Standardkurven immer wieder benutzen zu können.

Damit hat man bis auf die Additionsabweichungen alle Werte zur Konzentrationsberechnung nach Formel 6a und 6b ermittelt. Um die nachfolgende eigentliche Analyse der Proben schnell durchführen zu können, werden zweckmäßig die einzelnen immer wiederkehrenden Werte in folgender Weise zusammengefaßt:

Der gemeinsame Nenner der Formeln 6a und 6b ($m_K m_{Rb} - m'_K\, m'_{Rb}) = N$ wird errechnet, und dann ergeben sich mit Hilfe von $N\ (= 1{,}52 \cdot 10^6)$ die Faktoren der Formeln 6a:

$$\left.\begin{aligned} m_{Rb}/N \quad &(= 0{,}866 \cdot 10^{-3}) \\ m'_{Rb}/N \quad &(= 0{,}1694 \cdot 10^{-3}) \end{aligned}\right\} \text{für die Berechnung von } c_K$$

und 6b

$$\left.\begin{aligned} m_K/N \quad &= 0{,}789 \cdot 10^{-3}) \\ m'_K/N \quad &= 0{,}1446 \cdot 10^{-3}) \end{aligned}\right\} \text{für die Berechnung von } c_{Rb}.$$

Aus 6a und 6b geht weiterhin hervor, daß ständig q' und p von S_K und p' und q von S_{Rb} abzuziehen sind. Deshalb werden praktischerweise die betr. Ordinatenabschnitte zusammengefaßt:

$$\begin{aligned} p + q' &= -7{,}5 \ + (-12{,}5) = -20 \\ q + p' &= -55 \ + (-1) \quad \approx -55^* \ldots . \end{aligned}$$

also ständig

$$\begin{aligned} S_K &+ 20 \\ S_{Rb} &+ 55 \end{aligned}$$

3. Ermittlung der Δ-Diagramme.

Die Δ-Werte wurden als Additionsabweichungen der Mischpartnerintensitäten definiert. Zum Beispiel ergibt eine Lösung von 0,1 mval K und 0,2 mval Rb in 100 ml durch das K-Interferenzfilter den Ausschlag

$$S_K = E_{K_{0,1}} + E'_{Rb_{0,2}} + \Delta S_{K_{0,1/0,2}}.$$

Aus dieser Beziehung lassen sich mit Hilfe bekannter K-Rb-Mischlösungen die Additionsabweichungen wie folgt ermitteln:

Für den Fall 0,1 K/0,2 Rb wurde bei der Messung dieser Mischlösung durch das K-Filter $S_K = 200$ erhalten. 0,1 K allein in der Lösung ergäbe, wie man aus Abb. 3a leicht ablesen kann, durch das K-Filter den Ausschlag $E_K = 105$, ... 0,2 Rb allein durch K-Filter gemessen einen Ausschlag $E'_{Rb} = 40$.

Unter additiven Verhältnissen müßten beide Intensitäten sich zu $E_K + E'_{Rb}\ (105 + 40 = 145)$ addieren. Tatsächlich jedoch ergab die Messung ein $S_K = 200$, woraus sich ein Additionsfehler ΔS_K von $200 - 145 = +55\ Skt$ ableitet.

Wie eben ausführlich am Beispiel der Mischlösung von 0,1 K/0,2 Rb beschrieben, ergeben sich die Additionsfehler zu

$$\Delta S_K = S_K - (E_K + E'_{Rb})$$

für das K-Filter und

$$\Delta S_{Rb} = S_{Rb} - (E_{Rb} + E'_K)$$

für das Rb-Filter. In der nachfolgenden Tab. 1 sind einige Additionsfehler angegeben, die aus Mischlösungen mit bekanntem K- und Rb-Gehalt auf diese Weise ermittelt worden sind*:

Tabelle 1.

c_K/c_{Rb}	S_K	E_K	E'_{Rb}	$E_K+E'_{Rb}$	ΔS_K	S_{Rb}	E_{Rb}	E'_K	$E_{Rb}+E'_K$	ΔS_{Rb}
0,1/0,1	155	105	10	115	40	125	80	20	100	25
/0,2	200	105	40	145	55	255	200	20	220	35
/0,4	260	105	90	195	65	515	470	20	490	25
0,2/0,1	295	235	10	245	50	170	80	40	120	50
/0,2	335	235	40	275	60	305	200	40	240	65
0,4/0,1	510	465	10	475	35	235	80	90	170	65
/0,2	555	465	40	505	50	370	200	90	290	80

Um möglichst rasch die bei der eigentlichen Analyse benötigten Δ-Werte aufzufinden, werden diese in Diagrammen dargestellt [Abb. 3b $\Delta S_K = f(c_K)$, c_{Rb} = Parameter; Abb. 3d $\Delta S_{Rb} = f(c_{Rb})$, c_K = Parameter]. Damit ist die Vorarbeit geleistet und man kann nun mit diesen einmal festgelegten, bei gleicher „Fixpunktwahl" auch unverändert bleibenden Werten zu Serienbestimmungen übergehen.

b) Serienmäßige c_K- und c_{Rb}-Ermittlungen.

Der Analysengang ist folgender:

Die Proben mit den unbekannten K- und Rb-Konzentrationen werden zunächst mit dem einen Filter, dann mit dem anderen gemessen, und man erhält S_K und S_{Rb}, nachdem die jeweiligen Wasserwerte von den betreffenden Gesamtausschlägen abgezogen worden sind.

Praktischerweise mißt man alle Proben erst durch das eine, dann durch das andere Filter, prüft zwischendurch die Standardwerte und regelt eventuell mit der Blende nach.

Dann ermittelt man die ungenauen (weil ohne Berücksichtigung der Additionsabweichungen!) c'_K- und c'_{Rb}-Werte mit Formel 5a u. 5b**.

Auch hier soll eine Probe zahlenmäßig durchgerechnet werden:

1) Probe 7, Tab. 2, gemessen durch K- bzw. Rb-Filter ergab $S_K = 600$ bzw. $S_{Rb} = 580$.

2) S_K und S_{Rb} in die vereinfachten Formeln 5a und b eingesetzt:

$$c'_K = (S_K - p - q') \cdot m_{Rb}/N - (S_{Rb} - q - p') \cdot m'_{Rb}/N$$
$$= (600 + 20) \cdot 0{,}866 \cdot 10^{-3} - (580 + 55) \cdot 0{,}169 \cdot 10^{-3}$$
$$= 0{,}54 - 0{,}11 = \mathit{0{,}43}$$

* Bei der Schwankung der Lichtzeigerausschläge um ca. $\pm$ 6 Skt auf der 1000er Skala kann natürlich abgerundet werden.

** Auch mit Hilfe der „stufenweisen Subtraktion" nach Schema 2 kann man schnell zu den Näherungswerten kommen.

$$c'_{Rb} = (S_{Rb} - q - p') \cdot m_K/N - (S_K - p - q') \cdot m_K/N$$
$$= (580 + 55) \cdot 0{,}789 \cdot 10^{-3} - (600 + 20) \cdot 0{,}145 \cdot 10^{-3}$$
$$= 0{,}50 - 0{,}09 = \mathit{0{,}41}.$$

3. Mit $c'_K = 0{,}43$ und $c'_{Rb} = 0{,}41$ läßt sich aus Diagramm (Abb. 3b) $\Delta S_K \sim 50$ und aus Diagramm (Abb. 3d) $\Delta S_{Rb} \sim 70$ ablesen.

4) Genaue Berechnungen nach Formeln 6a und 6b:

$$c_K = (600 + 20 - 50) \cdot 0{,}866 \cdot 10^{-3} - (580 + 55 - 70) \cdot 0{,}169 \cdot 10^{-3}$$
$$= 0{,}494 - 0{,}095 = \mathit{0{,}399}\ \text{mval K/100 ml}$$
$$c_{Rb} = (580 + 55 - 70) \cdot 0{,}789 \cdot 10^{-3} - (600 + 20 - 50) \cdot 0{,}145 \cdot 10^{-3}$$
$$= 0{,}446 - 0{,}083 = \mathit{0{,}363}\ \text{mval Rb/100 ml}.$$

Fehlergrenze der Methode.

Es wurden Lösungen mit bekannten Konzentrationen hergestellt und nach der abgeleiteten Methode berechnet. Eine dieser Serien soll hier wiedergegeben werden (Tab. 2). Die Berechnung erfolgte mit den abgeleiteten Faktoren.

Tabelle 2.

Nr.	Lösungen in mval/100 ml						Fehler absolut		Fehler relativ (%)	
	K	Rb	S_K	S_{Rb}	c_K	c_{Rb}	c_K	c_{Rb}	c_K	c_{Rb}
1	0,12	0,40	290	535	$0{,}11_7$	$0{,}41_1$	−0,003	+0,011	−2,5	+2,8
2	0,36	0,36	565	575	$0{,}36_2$	$0{,}36_9$	+0,002	+0,009	+0,6	+2,5
3	0,44	0,44	655	690	$0{,}43_4$	$0{,}44_5$	−0,006	+0,005	−1,6	+1,1
4	0,40	0,16	540	320	$0{,}39_9$	$0{,}15_8$	−0,001	−0,002	−0,3	−1,3
5	0,36	0,20	510	360	$0{,}35_8$	$0{,}19_9$	−0,002	−0,001	−0,6	−0,5
6	0,44	0,28	615	490	$0{,}43_1$	$0{,}28_1$	−0,009	+0,001	−2,1	+0,4
7	0,40	0,36	600	580	$0{,}39_9$	$0{,}36_3$	−0,001	+0,003	−0,3	+0,8
8*	0,40	—	465	90	$0{,}39_2$	$0{,}03_6$	−0,008	—	−2,0	—
9*	—	0,40	95	470	$0{,}01_6$	$0{,}38_9$	—	−0,011	—	−2,8

* 8 und 9 liegen außerhalb des Approximationsbereiches!

Um weiterhin die Fehlergrenze auch bei Anwesenheit anderer Stoffe abschätzen zu können, wurden salzsaure Aschenlösungen von je 100 Roggenkeimpflanzen (nach der sogenannten NEUBAUER-Methode angesetzt und verarbeitet), mit bestimmten Rb-Zusätzen versehen und gemessen (Tab. 3).

Sowohl für K als auch für Rb ergibt sich bei der Arbeit mit diesen Standardkurven ein durchschnittlicher absoluter Fehler von etwa $\pm$ 0,006 mval. Dieser entspricht in einem Konzentrationsbereich von 0,2 bis 0,4 mval einem relativen Fehler von ± 3 bis $\pm 1{,}5\%$, — gleicht also dem bei den allgemein üblichen flammenphotometrischen Analysenverfahren auftretenden Fehler, der beispielsweise für die K-Bestimmung mit etwa 3% angegeben wird.

Tabelle 3.

Nr.	Aschenlösg. + Rb (mval/100 ml)						$F_{absol.}$		$F_{rel.}$ (%)	
	K	Rb	S_K	S_{Rb}	c_K	c_{Rb}	c_K	c_{Rb}	c_K	c_{Rb}
10*	$0{,}32^0$	0,16	475	315	$0{,}33_4$	$0{,}16_9$	+ 0,014	+ 0,009	+4,4	+5,6
11	$0{,}35^4$	0,20	445	355	$0{,}34_4$	$0{,}20_1$	— 0,010	+ 0,001	—2,8	+0,5
12	$0{,}31^6$	0,24	475	390	$0{,}31_7$	$0{,}23_2$	+ 0,001	— 0,008	+0,3	—3,4
13	$0{,}26^6$	0,28	420	425	$0{,}26_3$	$0{,}27_1$	— 0,003	— 0,009	—1,1	—3,2
14	$0{,}28^4$	0,32	460	490	$0{,}28_6$	$0{,}31_5$	+ 0,002	— 0,005	+0,7	—1,6
15	$0{,}34^1$	0,36	525	555	$0{,}33_0$	$0{,}36_3$	— 0,011	+ 0,003	—3,2	+0,8

* Probe 10 erhielt versuchsweise keinen HCl-Zusatz!

Mit dem Fehlerfortpflanzungsgesetz kann man den mittleren Fehler einer Größe (z. B. c_K) berechnen, welche eine Funktion verschiedener anderer Größen ist [$c_K = f(S_K, S_{Rb})$]. Diese Größen sind selbst mit den mittleren Fehlern m_{S_K} und $m_{S_{Rb}}$ behaftet.

Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ergibt sich dann der absolute mittlere Fehler M_{c_K} zu

$$M_{c_K}^2 = \left(\frac{\delta c_K}{\delta S_K}\right)^2 m_{S_K}^2 + \left(\frac{\delta c_K}{\delta S_{Rb}}\right)^2 m_{S_{Rb}}^2 + \ldots$$

und für c_{Rb} analog

$$M_{c_{Rb}}^2 = \left(\frac{\delta c_{Rb}}{\delta S_{Rb}}\right)^2 m_{S_{Rb}}^2 + \left(\frac{\delta c_{Rb}}{\delta S_K}\right)^2 m_{S_K}^2 + \ldots$$

(Die in den abgeleiteten Formeln auch noch auftretenden Fehler bei der ΔS_K- und ΔS_{Rb}-Ermittlung ($m_{\Delta S_K}$ und $m_{\Delta S_{Rb}}$) sind wegen ihres relativ geringen Einflusses und zwecks Vereinfachung unberücksichtigt geblieben.)

Die mittleren Fehler der beiden flammenphotometrischen Ablesungen durch das K- bzw. Rb-Filter lassen sich aus den Abweichungen der Einzelmessungen v vom Durchschnitt aus n Messungen nach

$$m_{S_K} = \sqrt{\frac{v_{S_{K_1}}^2 + v_{S_{K_2}}^2 + \ldots v_{S_{K_n}}^2}{n-1}} \text{ zu } \pm 6 \text{ Skalenteilen}$$

$$m_{S_{Rb}} = \sqrt{\frac{v_{S_{Rb_1}}^2 + v_{S_{Rb_2}}^2 + \ldots v_{S_{Rb_n}}^2}{n-1}} \text{ zu } \pm 6 \text{ Skalenteilen bestimmen.}$$

Formel (6a) für c_K eingesetzt in das Fehlerfortpflanzungsgesetz ergibt mit

$$\frac{\delta c_K}{\delta S_K} = \frac{m_{Rb}}{N} (= 0{,}866 \cdot 10^{-3}), \quad \frac{\delta c_K}{\delta S_{Rb}} = -\frac{m_{Rb}'}{N} (= -0{,}169 \cdot 10^{-3})$$

und den soeben festgelegten Ablesungsfehlern den absoluten mittleren Fehler der Methode

$$M_{c_K}^2 = (0{,}866 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 6^2 + (0{,}169 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 6^2 = 28{,}0 \cdot 10^{-6}$$

$$M_{c_K} = \pm 5{,}3 \cdot 10^{-3} \approx \pm 0{,}005 \text{ mval} \quad \ldots \text{ und für } c_{Rb}$$

$$M_{c_{Rb}}^2 = (0{,}789 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 6^2 + (0{,}145 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 6^2 = 23{,}2 \cdot 10^{-6}$$

$$M_{c_{Rb}} = \pm 4{,}8 \cdot 10^{-3} \approx \pm 0{,}005 \text{ mval.}$$

(Die mit dem Fehlerfortpflanzungsgesetz berechneten absoluten mittleren Fehler liegen unter den aus den Probelösungen empirisch ermittelten durchschnittlichen Fehlern der Methode, da die Auswirkung der Δ-Fehler und der Pipettenmeßfehler bei der Herstellung der Proben hierbei unberücksichtigt blieben.)

Erweiterung der Methode zur Bestimmung von sehr geringen K- bzw. Rb-Konzentrationen bei Gegenwart größerer Mengen des anderen Ions.

Die Standardkurven krümmen sich an ihrem unteren Ende sehr stark, so daß dort eine Approximation im Sinne der vorher beschriebenen Art Schwierigkeiten bereitet. Um jedoch auch sehr geringe Konzentrationen in Gegenwart größerer Mengen des störenden Mischpartners bestimmen zu können (z. B. um die K-Exosmose in physiologischen Versuchen mit jungen Pflanzen bei Anwesenheit größerer Rb-Mengen in der Lösung zu verfolgen), mußte ein anderer Weg beschritten werden, dessen Verlauf hier für den Fall K ≪ Rb noch kurz beschrieben werden soll.

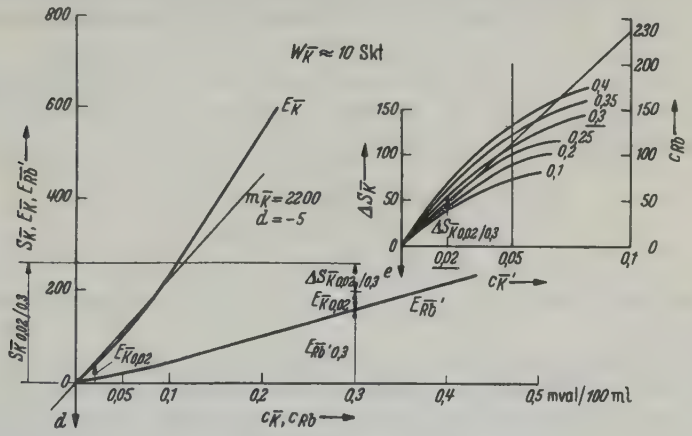


Abb. 4. K-Interferenzfilter für $c_K \gg c_{R_b}$.

Die Messung geringerer K-Mengen erfordert es, die Blende des Flammenphotometers weiter zu öffnen. Deshalb war es nötig, neue E_K, E_{Rb}-Standardkurven (Abb. 4) aufzunehmen.

Eine K-Rb-Mischlösung wird auch hier den aus $(E_{\bar{K}} + E'_{\bar{Rb}} + \Delta S_{\bar{K}})$ zusammengesetzten Ausschlag $S_{\bar{K}}$ des Lichtzeigers ($= W_{\bar{K}}$), bzw. Galvanometers erzeugen. Aus dieser Gleichung muß sich bei Kenntnis der Summanden die hier geringe K-Konzentration ebenfalls ermitteln lassen:

a) $S_{\bar{K}}$ wird von Probe zu Probe gemessen.

b) $E'_{\bar{Rb}}$ läßt sich ermitteln, wenn man die Rb-Konzentration (c_{Rb}) kennt, welche (in Abb. 4 eingesetzt) $E'_{\bar{Rb}}$ abzulesen gestattet.

Zur c_{Rb}-Bestimmung wird deshalb ein aliquoter Teil der Probe K ≪ Rb mit einem bekannten K-Zusatz versehen, welcher die geringe K-Konzentration in den Approximationsbereich von Abb. 3 verschiebt und damit eine exaktere Berechnung von c_{Rb} lt. Formel (6b) mittels des schon beschriebenen Verfahrens ermöglicht. Es ist also auch eine Messung (des aliquoten, mit K-Zusatz versehenen Teiles der Probe K ≪ Rb) durch die beiden Filter wie nach Abb. 3 nötig.

Natürlich kann man hierbei schon (allerdings nur ungenau und bedingt durch die Zusatzfehler der bekannten K-Menge) die geringe K-Konzentration erfassen, wenn man nach (6a) c_K errechnet und den bekannten K-Zusatz wieder abzieht.

Es ist einfacher und für die Genauigkeit oft ausreichend, wenn dieselbe Probe ohne K-Zusatz durch die beiden Filter nach Abb. 3 gemessen und die zur $E'_{\overline{Rb}}$-Ermittlung gesuchte Rb-Menge (ohne ΔS_{Rb}- und ΔS_K-Berücksichtigung) einfach aus (5b) errechnet wird.

c) Beim Aufsuchen des $\Delta S_{\overline{K}}$ aus einem ebenfalls neu aufzunehmenden Δ-Diagramm treten jedoch einige Schwierigkeiten auf, weil $\Delta S_{\overline{K}}$ viel größeren Anteil am Gesamtausschlag hat und deshalb genauer ermittelt werden muß. Außerdem ist der $c_{\overline{K}}$-Wert zunächst unbekannt, bzw. nur ungenau bekannt.

$\Delta S_{\overline{K}}$ wird deshalb ebenfalls in einer linearen Funktion ausgedrückt, deren Steigung und Ordinatenabschnitt durch Anlegen einer Geraden (Lineal!) an die für die betreffende aus (6b) errechnete Rb-Konzentration in Frage kommende Kurve des $\Delta S_{\overline{K}}$-Diagramms schnell abgelesen werden können.

Mit $\Delta S_{\overline{K}} = m_{\Delta S_{\overline{K}}} c_{\overline{K}} + e$ und dem gleichfalls zu approximierenden Standard $E_{\overline{K}} = m_{\overline{K}} c_{\overline{K}} + d$ läßt sich nach Gleichung $S_{\overline{K}} = E_{\overline{K}} + E'_{\overline{Rb}} + \Delta S_{\overline{K}}$ nun auch die relativ zu c_{Rb} sehr kleine $c_{\overline{K}}$ errechnen:

$$S_{\overline{K}} = m_{\overline{K}} c_{\overline{K}} + E'_{\overline{Rb}} + m_{\Delta S_{\overline{K}}} c_{\overline{K}} + d + e$$

$$c_{\overline{K}} = \frac{S_{\overline{K}} - (E'_{\overline{Rb}} + d + e)}{m_{\overline{K}} + m_{\Delta S_{\overline{K}}}} \text{ [mval]}. \qquad (7)$$

Auch für diese Methode ($c_{\overline{K}} \ll c_{Rb}$) sei ein Berechnungsbeispiel durchgeführt:

Die Probelösung war angesetzt mit 0,02 K und 0,3 Rb mval/100 ml. Die Probe nach Abb. 4 (neuer K- und Rb'-Standard) gemessen, ergab $S_{\overline{K}} = 250$ Skt.

Ein aliquoter Teil der Probe mit einem bekannten K-Zusatz versehen (um K in den Approximationsbereich zu bringen und damit Rb genauer nach der obigen Methode bestimmen zu können!) und nach Abb. 3 gemessen, ergab lt. (6b) ein c_{Rb} von 0,297 mval und lt. (6a) ein ungenaues c_K (nach Abzug der zur Messung zugegebenen K-Menge) von $< 0{,}05$ mval.

Mit $c_{Rb} = 0{,}297$ ($\rightarrow E'_{\overline{Rb}} = 160$ Skt) und einem $c_{\overline{K}}$ von voraussichtlich $< 0{,}05$ läßt sich aus dem Δ-Diagramm eine Gerade mit $m_{\Delta S_{\overline{K}}} = \frac{230}{0{,}1} = 2300$ und $e = 0$ ablesen.

In Formel (7) eingesetzt, ergibt sich mit

$m_{\overline{K}} = 2200$ und $d = -5$

$$c_{\overline{K}} = \frac{250 - (160 - 5 + 0)}{2200 + 2300} = \frac{95}{4500} = 0{,}0211 \text{ mval}/100 \text{ ml}.$$

Durch Einstellen einer weiteren Blendenöffnung und richtige Wahl der Standardsteigung lassen sich noch bessere Ergebnisse erzielen.

Derselbe Weg, der hier zur Ermittelung relativ sehr geringer K-Konzentrationen beschrieben wurde, läßt sich natürlich analog für rel. geringe Rb-Konzentrationen beschreiben.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die hier für Rb-Bestimmungen entwickelte Methodik prinzipiell auch für die quantitative Cs-Ermittlung brauchbar sein wird. Damit dürfte nunmehr der Anwendungsbereich des

Flammenphotometers die gesamte chemisch so schwer quantitativ faßbare erste Gruppe des Periodischen Systems umfassen, wobei der Analysenfehler im geeigneten Konzentrationsbereich mit etwa $\pm 3\%$ anzunehmen ist und dadurch kaum größer sein wird, als er etwa für die übliche Kaliumbestimmung angegeben wird.

Der Firma Zeiss möchte ich auch an dieser Stelle danken für zeitweilige freundliche Überlassung von Interferenzfiltern und besonders Herrn Studienrat Thiele, Zeiss, für wertvolle meßtechnische Hinweise.

Literatur.

[1] Wilberg, E.: Diese Z. **131**, 405 (1950). — [2] König, H.: Helv. physica acta **17**, 7 (1936). — [3] Gerlach, W.: Chemische Emissionsspektralanalyse, II, 1933.

Dr. H. E. Freytag, Jena, Oberer Philosophenweg 14.

Aus dem Staatlichen Agrikulturchemischen Laboratorium, Helsinki, Finnland.

Über die Rohfaserbestimmung.

Von

Viljo P. Hirsjärvi und Lars Andersen.

(Eingegangen am 9. April 1952.)

In den letzten Jahren erschienen auf dem finnischen Markte Futtermittelgemische, die reichlich, sogar bis 70% anorganische Stoffe enthalten konnten, für die aber seitens des Verkäufers dessenungeachtet mitunter die übliche Futtermittelanalyse gewünscht wurde. Die Analysen verliefen in gewohnter Weise. Nur bei der Rohfaserbestimmung stellten sich Schwierigkeiten ein: die Werte fielen zu hoch aus, so daß sich als Futtereinheitswert für die betreffenden Futtermittel zu niedrige Zahlen ergaben. Schon von vornherein schien es klar, daß die Schuld an diesem Umstand bei solchen mineralischen Komponenten des Futtermittelgemisches zu suchen war (vgl.[1]), die beim Ausführen der Bestimmung nicht aus der Rohfaser herausgelöst wurden, deren Gewicht also vermehrten. Die in unseren Futtermittelgemischen am häufigsten gebrauchten mineralischen Bestandteile waren Calciumcarbonat, Knochenschrot, Dicalciumphosphat und Dinatriumphosphat. Auch Natriumchlorid sowie Eisen- und Magnesiumsalze fanden gelegentlich in Anteilen bis 1% Verwendung. Als Spurenbestandteile bediente man sich manchmal ganz geringer Mengen von Mangan-, Kupfer-, Kobalt- und Zinksalzen sowie von Kaliumjodid und Schwefel. Es ist offenbar, daß von diesen nur die in größeren Mengen vorhandenen Calciumverbindungen die Rohfaserbestimmung zu beeinflussen vermögen. Versuche mit Dinatriumphosphat und Natriumchlorid haben denn auch gezeigt, daß diese Verbindungen allein keinerlei Fehler bei der Rohfaserbestimmung verursachen.

Um Klarheit über das Maß des Einflusses der verschiedenen Calciumverbindungen auf die Rohfaserbestimmung zu erhalten, wurden mit einigen Futtermitteln und Calciumverbindungen Versuche ausgeführt. Als Futtermittel dienten Weizenfuttermehl, Erdnußschrot, Futterhefe und Winterrübsensamen, als Calciumverbindungen primäres, sekundäres und tertiäres Calciumphosphat sowie Calciumcarbonat und Knochenschrot. Das tertiäre Calciumphosphat enthielt 51,6% CaO, 39,8% P_2O_5 und 6,9% H_2O, das verwendete Knochenschrot 2,6% Rohfett, 33,3% CaO, 17,6% P_2O_5 und 5,8% N in der Trockensubstanz.

Die Rohfaserbestimmung wurde nach dem Verfahren von Puranen-Tomula[1] in 3,0 g der obenerwähnten Futtermittel, rein oder nach Zugabe von 10, 20 oder 33% der vorgenannten Calciumverbindungen durchgeführt. Die Versuchsergebnisse sind aus Tab. 1 zu entnehmen, in welcher auch die aus dem Futtermittelgehalt der Probengemische berechneten Rohfasergehalte angegeben sind.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß ein Zusatz von 10% der Calciumphosphate im allgemeinen noch nicht auf die Rohfaserbestimmung von Weizenfuttermehl, Erdnußschrot und Futterhefe einwirkt. Eine Ausnahme bildet das sek. Calciumphosphat, das bei der Futterhefe bereits eine bedeutende Erhöhung des Rohfaserwertes hervorruft. Zusätze von 20 und 33% der Calciumphosphate wirken meist schon stark erhöhend auf den Rohfaserwert des Futtermittels ein, abgesehen vom prim. Calciumphosphat, das bei 20% nur auf das Weizenfuttermehl einwirkt. Der Einfluß von Calciumcarbonat und Knochenschrot ist stets beträchtlich und nimmt im Falle des ersteren in der Reihe Weizenfuttermehl—Erdnußschrot—Futterhefe deutlich zu. In mehreren Fällen kann beobachtet werden, daß der Rohfaserwert mit zunehmendem Calciumgehalt steigt, anderseits ist aber auch in recht vielen Fällen eine solche Korrelation nicht nachweisbar. Besondere Aufmerksamkeit erweckt der Umstand, daß die Wirkung des Calciumcarbonats in den meisten Fällen bedeutend über derjenigen des tert. Calciumphosphats liegt, trotzdem doch die beiden Verbindungen annähernd ebensoviel Kalk enthalten. Ebenso auffallend ist der relativ starke Einfluß des sek. Calciumphosphats auf die Futterhefe. Calciumcarbonat bereitete bei Untersuchung der Futterhefe auch insofern Schwierigkeiten, als es die Filtrierbarkeit der Rohfaser überaus erschwerte. Die Parallelbestimmungen ergaben oft ziemlich ungleichmäßige Werte, am wenigsten im allgemeinen beim Weizenfuttermehl, am meisten bei der Futterhefe.

Da also die bei den Rohfaserbestimmungen gefundenen Fehler in keinerlei Beziehung zu den Mengen der Mineralstoffe bzw. zu deren Calciumgehalt stehen, ist eine Verbesserung der Rohfaserwerte auf rechnerischem Wege nicht möglich. Man suchte demnach nach Mitteln zur Beseitigung der Calciumsalze bei den Rohfaserbestimmungen solcher Futtermittel,

die viel Calciumsalze enthalten. Eine Schwierigkeit bereitet dabei der Umstand, daß ja die Rohfaserbestimmung von Futtermitteln an sich ein sehr unbestimmter Begriff ist. Sie gründet sich nicht auf die zahlenmäßige Ermittlung irgendeiner bestimmten chemischen Verbindung bzw. einer Gruppe von Verbindungen und man kann daher nicht von einer quantitativen Analyse im gewöhnlichen Sinne sprechen. Aus Gründen der Fütterungslehre müssen sich überdies die gewonnenen Resultate möglichst gut mit denjenigen decken, die man nach dem von HENNEBERG und STOHMANN[2] modifizierten Verfahren von WEENDE erhält. Beim Experimentieren mit einigen, leicht lösliche Calciumkomplexe bildenden Stoffen kamen wir zu dem Ergebnis, daß sich der durch die Calciumsalze hervorgerufene Fehler am besten mittels Äthylendiamintetraessigsäure (Trilon B) (vgl. 3) beseitigen läßt, sowie daß man auf diesem Wege zu Ergebnissen kommt, die mit den nach PURANEN-TOMULA erhaltenen gut übereinstimmen. Es wird folgende Arbeitsweise empfohlen.

Man kocht das zu untersuchende Futtermittelgemisch genau nach den Vorschriften von PURANEN-TOMULA zuerst in schwefelsaurer, danach in alkalischer Lösung und säuert die noch heiße Alkalilösung unmittelbar mit 15 ml Eisessig an. Sodann fügt man eine dem Calciumsalzgehalt des zu untersuchenden Futtermittels entsprechende Menge gepufferter Trilon B-Lösung hinzu, läßt diese während 10 min einwirken, filtriert in üblicher Weise und wäscht den Rückstand zuerst dreimal mit heißem Wasser, danach dreimal mit heißer 0,5%iger Kaliumhydroxydlösung, schließlich noch viermal mit heißem Wasser und setzt sodann die Behandlung am entsprechenden Punkt (Filtrieren, Waschen) nach dem Verfahren von PURANEN-TOMULA fort.

Die Trilon B-Lösung bereitet man folgendermaßen: Man nimmt 5 g Äthylendiamintetraessigsäure und 15 g Glykokoll und setzt konz. Ammoniak nebst dest. Wasser hinzu, bis alles in Lösung gegangen ist und die Lösung sich auf etwa p_H 6 eingestellt hat. Hierauf ergänzt man mit dest. Wasser auf genau 100 ml, so daß sich schließlich eine annähernd gesättigte Lösung ergibt. Von dieser Lösung verwendet man zweckmäßig 5 ml für Futtermittelgemische mit 10% der betreffenden Calciumverbindung, 10 ml für Gemische mit 20% und 25 ml für Gemische mit 33% der Calciumverbindung. Bei noch größerem Calciumsalzgehalt der Probe ist es vorteilhafter, statt größerer Mengen der Lösung entsprechend weniger Futtermittel anzuwenden.

Bezüglich der Versuche, die zu dieser Arbeitsweise führten, möge erwähnt werden, daß sich die Trilon B-Lösung als unwirksam erwies, wenn sie direkt der heißen Alkalilösung zugesetzt wurde, ihre Wirkung war in schwach saurer Lösung besser als in stark saurer. Als Puffersubstanz bedienten wir uns des Glykokolls, weil es nicht wie manche andere Puffermittel ein unlösliches Calciumsalz bildet, sondern im Gegenteil offenbar selbst imstande ist, Calciumsalze komplex zu lösen.

Tab. 2 zeigt dieselben Versuche wie in Tab. 1, jetzt aber nach dem oben beschriebenen neuen Verfahren ausgeführt. Man sieht, daß das neue Verfahren niedrigere Werte als das von PURANEN-TOMULA ergibt, wenn dem Futtermittel überhaupt keine Calciumverbindungen zugesetzt worden

sind. Die Menge der Trilon B-Lösung betrug in diesen Fällen 5 ml. Enthält die Probe aber 10 oder mehr Prozente Calciumsalz, so liegt das Ergebnis in den meisten Fällen befriedigend nahe dem theoretischen Wert und ist auch dann, wenn dies nicht zutrifft, im allgemeinen bedeutend besser als das nach dem Verfahren von Puranen-Tomula erhaltene Resultat. Nur die Futterhefe mit 10% tert. Calciumphosphat lieferte ein im Vergleich zum Verfahren von Puranen-Tomula schlechteres Resultat und bei einer anderen, nach dem ebengenannten Verfahren stärker rohfaserhaltigen Futterhefe fielen die Werte geradezu außerordentlich niedrig aus. Die Werte der Parallelversuche zeigten dem Verfahren von Puranen-Tomula gegenüber durchgehends eine bessere Übereinstimmung, welch letztere, sofern man von gewissen Werten bei der Futterhefe absieht, geradezu als vorzüglich betrachtet werden darf. Es fällt bei den Untersuchungsergebnissen auf, daß Futterhefe mit Calciumsalzzusatz in mehreren Fällen mehr als die gewöhnliche Menge Trilon B erforderte, ehe sich das neue Verfahren in bezug auf sie als hinreichend effektiv erwies. Auch die Gemische mit 20 und 33% Knochenschrot lieferten im allgemeinen relativ hohe Werte, die sich auch bei reichlicher Anwendung von Trilon B nicht herabdrücken ließen. Dies beruht darauf, daß das Knochenschrot bei der Rohfaserbestimmung nicht vollständig zersetzt wird. Bei Versuchen mit Futterhefe scheint der geringe Rohfasergehalt der letzteren zu verhältnismäßig hohen prozentischen Fehlern zu führen. Es ist aber möglich, daß die Werte für sie nach dem Verfahren von Puranen-Tomula auch überhaupt zu hoch ausfallen; darauf deutet auch die vorerwähnte stärkere Wirkung der Trilon B-Lösung bei einer Futterhefe mit reichlicherem Gehalt an Rohfaser hin.

Die Versuche mit Winterrübsensamen zeigen, daß man das in ihnen enthaltene Fett auch bei Anwendung von Trilon B durch Extraktion entfernen muß, ehe man zur Rohfaserbestimmung des calciumsalzhaltigen Futtermittels schreitet.

Es wurden auch Versuche zur Untersuchung der Einwirkung von Trilon B bei der „Rohfaserbestimmung" von Fischfuttermehl und Fleischknochenmehl ausgeführt, weil diesen Erzeugnissen oft eine Bedeutung als Bestandteile von Futtermittelgemischen zukommt. Es erwies sich dabei, daß auf ihre vorherige Entfettung verzichtet werden konnte. Die Tab. 1 und 2 zeigen, daß das Fischfuttermehl sowohl nach Puranen-Tomula als nach dem neuen Verfahren einen „Rohfaserwert" gleicher Größenordnung liefert, der sich auch nicht bei reichlicherer Anwendung von Trilon B vermindert. Für das Fleischknochenmehl wurden dagegen nach dem neuen Verfahren bedeutend niedrigere Werte gefunden. Wie aber schon auf Grund der Versuche mit Knochenschrot zu erwarten war, ließ sich der Wert 0 auch hier nicht erreichen.

Tabelle 1.

Probe	Rohfasergehalt nach dem Verfahren von PURANEN-TOMULA				Differenz
	Parallelwerte		Mittelwert	Berechneter Wert	
Weizenfuttermehl 1 . . . Asche = 3,1% Fett = 4,6%	5,23	4,79	5,01	—	—
10% prim. Ca-Phosph.	4,33	4,41	4,37	4,51	—0,14
20%	4,72	4,60	4,66	4,01	+0,65
33%	3,66	3,63	3,65	3,34	+0,31
10% sek. Ca-Phosph. .	4,46	4,47	4,47	4,51	—0,04
20%	4,55	4,79	4,67	4,01	+0,66
33%	4,06	3,55	3,81	3,34	+0,47
10% tert. Ca-Phosph. .	4,73	4,52	4,63	4,51	+0,12
20%	4,36	4,42	4,39	4,01	+0,38
33%	6,49	6,46	6,48	3,34	+3,44
10% Ca-Carbon	5,01	5,03	5,02	4,51	+0,51
20%	5,17	6,08	5,63	4,01	+1,62
33%	5,58	5,83	5,71	3,34	+2,37
10% Knochenschrot . .	4,72	4,80	4,76	4,51	+0,25
20%	4,51	4,49	4,50	4,01	+0,49
33%	5,32	5,71	5,52	3,34	+2,18
Erdnußschrot 1 . . . . . Asche = 6,9% Fett = 1,3%	5,23	5,14	5,19	—	—
10% prim. Ca-Phosph. .	4,67	4,71	4,69	4,67	+0,02
20%	4,20	4,06	4,13	4,15	—0,02
33%	3,95	4,20	4,08	3,46	+0,62
10% sek. Ca-Phosph. .	5,12	4,60	4,86	4,67	+0,19
20%	4,68	4,78	4,73	4,15	+0,58
33%	4,55	4,42	4,49	3,46	+1,03
10% tert. Ca-Phosph. .	4,73	4,64	4,69	4,67	+0,02
20%	5,53	6,37	5,95	4,15	+1,80
33%	5,55	6,35	5,95	3,46	+2,49
10% Ca-Carbon	5,65	5,69	5,67	4,67	+1,00
20%	6,28	5,88	6,08	4,15	+1,93
33%	15,21	15,69	15,45	3,46	+11,99
10% Knochenschrot . .	5,27	5,20	5,24	4,67	+0,59
20%	5,06	5,12	5,09	4,15	+1,00
33%	6,36	6,94	6,65	3,46	+3,19
Futterhefe . . . . . Asche = 5,6% Fett = 0,8%	1,70	2,15	1,93	—	—
10% prim. Ca-Phosph. .	1,38	1,56	1,47	1,74	—0,27
20%	1,47	1,49	1,48	1,54	—0,06
33%	1,68	1,70	1,69	1,29	+0,30

Sämtliche in den Tab. 1 und 2 angegebenen Werte gelten für Trockensubstanz.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Probe	Rohfasergehalt nach dem Verfahren von Puranen-Tomula				Differenz
	Parallelwerte		Mittelwert	Berechneter Wert	
10% sek. Ca-Phosph.	2,00	3,08	2,54	1,74	+ 0,80
20%	3,70	3,81	3,76	1,54	+ 2,22
33%	5,80	5,16	5,48	1,29	+ 4,19
10% tert. Ca-Phosph.	1,73	1,50	1,62	1,74	— 0,08
20%	2,24	6,66	4,45	1,54	+ 2,89
33%	3,83	4,00	3,91	1,29	+ 2,62
10% Ca-Carbon. . . .	11,17	16,31	13,74	1,74	+ 12,00
20%	19,31	13,52	16,41	1,54	+ 14,87
33%	21,98	22,49	22,74	1,29	+ 21,45
10% Knochenschrot . .	2,26	2,30	2,28	1,74	+ 0,54
20%	2,16	2,22	2,19	1,54	+ 0,65
33%	2,11	2,32	2,21	1,29	+ 0,92
Fischfuttermehl . . . . . Asche = 23,0% Fett = 6,0%	0,20	0,21	0,21	—	—
Fleischknochenmehl . . . Asche = 35,0% Fett = 9,4%	7,34	6,87	7,11	—	—
Gemisch 1	11,00	11,06	11,03	—	—
Gemisch 2	8,61	8,43	8,52	4,48	+ 4,04
Gemisch 3	6,23	6,53	6,38	4,52	+ 1,86
Gemisch 4	6,49	6,66	6,58	2,99	+ 3,59
Gemisch 5	8,02	8,32	8,17	1,76	+ 6,41

Sämtliche in den Tab. 1 und 2 angegebenen Werte gelten für Trockensubstanz.

Das neue Verfahren wurde auch auf einige gebräuchliche Futtermittelgemische mit folgender Zusammensetzung angewandt:

Gemisch 1: 35% Baumwollschrot, 25% Sonnenblumenschrot, 20% Leinschrot, 5% Erdnußschrot, 5% Sojaschrot, 3,7% Futterphosphat, 3,3% Fütterungskalk, 2,5% Dinatriumphosphat, 0,4905% Natriumchlorid, 0,003% Eisensulfat, 0,003% Mangansulfat, 0,0015% Kupfersulfat, 0,0015% Kobaltsulfat und 0,0005% Kaliumjodid.

Gemisch 2: 48,92% Weizenkleie, 30% Futterhefe, 20% Futterphosphat, 1% Eisensulfat, 0,05% Mangansulfat, 0,02% Kobaltchlorid und 0,01% Kaliumjodid.

Gemisch 3: 50% Futterhefe, 17,915% Weizenkleie, 30% Futterphosphat, 1% Eisensulfat, 1% Magnesiumsulfat, 0,05% Mangansulfat, 0,01% Zinksulfat, 0,01% Kobaltchlorid, 0,01% Kaliumjodid und 0,005% Kupfersulfat.

Gemisch 4: 50% Futterhefe, 47,415% Futterphosphat, 1% Natriumchlorid, 1% Magnesiumsulfat, 0,5% Eisensulfat, 0,05% Mangansulfat, 0,01% Kobaltchlorid, 0,01% Zinksulfat, 0,01% Kaliumjodid und 0,005% Kupfersulfat.

Gemisch 5: 30% Futterhefe, 53,92% Futterphosphat, 15% Fütterungskalk, 1% Ferrosulfat, 0,05% Mangansulfat, 0,02% Kobaltchlorid und 0,01% Kaliumjodid.

Tabelle 2.

Probe	Rohfasergehalt nach dem neuen Verfahren			Berechneter Wert*	Differenz
	Parallelwerte		Mittelwert		
Weizenfuttermehl 2 . . . . Asche = 3,8% Fett = 4,2%	4,37	4,48	4,43	4,80	—0,37
20% prim. Ca-Phosph. .	4,18	4,15	4,17	3,84	+0,33
33%	3,28	3,37	3,33	3,20	+0,13
10% sek. Ca-Phosph. .	4,30	4,27	4,29	4,32	—0,03
20%	3,75	3,65	3,70	3,84	—0,14
33%	3,00	2,93	2,97	3,20	—0,23
10% tert. Ca-Phosph. .	4,33	4,23	4,28	4,32	—0,04
20%	3,65	3,70	3,68	3,84	—0,16
33%	3,03	2,94	2,99	3,20	—0,21
10% Ca-Carbon. . . .	4,12	4,16	4,14	4,32	—0,18
20%	3,47	3,49	3,48	3,84	—0,36
33%	2,88	2,89	2,89	3,20	—0,31
10% Knochenschrot . .	4,37	4,36	4,37	4,32	+0,05
20%	4,20	4,33	4,27	3,84	+0,43
33%	4,09	4,17	4,13	3,20	+0,93
Erdnußschrot 2 . . . . . Asche = 6,7% Fett = 1,4%	5,17	5,33	5,25	5,53	—0,28
33% prim. Ca-Phosph. .	3,87	3,81	3,84	3,69	+0,15
10% sek. Ca-Phosph. .	4,81	4,74	4,78	4,98	—0,20
20%	4,61	4,57	4,59	4,42	+0,17
33%	3,74	3,87	3,81	3,69	+0,12
10% tert. Ca-Phosph. .	4,82	4,85	4,84	4,98	—0,14
20%	4,31	4,43	4,37	4,42	—0,05
33%	3,57	3,68	3,63	3,69	—0,06
10% Ca-Carbon. . . .	4,93	4,84	4,89	4,98	—0,09
20%	4,73	4,64	4,69	4,42	+0,27
33%	3,83	3,92	3,88	3,69	+0,19
10% Knochenschrot . .	4,95	5,05	5,00	4,98	+0,02
20%	4,69	4,70	4,70	4,42	+0,28
33%	4,75	4,78	4,77	3,69	+1,08
Futterhefe	0,86	1,13	1,00	1,93	—0,93
33% prim. Ca-Phosph. .	1,04	1,34	1,19	1,29	—0,10
10% sek. Ca-Phosph. .	1,47	1,39	1,43	1,74	—0,31
20%	1,54	1,49	1,52	1,54	—0,02
33%	1,59	1,56	1,58	1,29	+0,29
33% ***	1,35	1,27	1,31	1,29	+0,02
10% tert. Ca-Phosph. .	2,25	2,19	2,22	1,74	+0,48

* Auf Grund des nach dem Verfahren von PURANEN-TOMULA erhaltenen Wertes.
** 10 ml Trilon B-Lösung.
*** 40 ml „ „

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Probe	Rohfasergehalt nach dem neuen Verfahren			Berechneter Wert*	Differenz
	Parallelwerte		Mittelwerte		
10% **	1,73	1,46	1,60	1,74	— 0,14
20%	1,87	1,81	1,84	1,54	+ 0,30
20% ***	1,70	1,74	1,72	1,54	+ 0,18
33%	1,39	1,28	1,34	1,29	+ 0,05
10% Ca-Carbon. . . .	2,73	2,66	2,70	1,74	+ 0,96
10% ***	1,43	1,99	1,71	1,74	— 0,03
20%	2,62	2,73	2,68	1,54	+ 1,14
20% ***	1,07	1,03	1,05	1,54	— 0,49
33%	2,63	2,63	2,63	1,29	+ 1,34
33% ***	0,99	1,01	1,00	1,29	— 0,29
10% Knochenschrot . .	1,62	1,64	1,63	1,74	— 0,11
20%	1,57	1,55	1,56	1,54	+ 0,02
33%	1,55	1,60	1,58	1,29	+ 0,29
Fischfuttermehl	0,10	0,22	0,16	—	—
Fleischknochenmehl . . .	2,40	2,29	2,35	—	—
Gemisch 1	10,02	10,08	10,05	—	—
Gemisch 2	5,19	5,02	5,10	4,48	+ 0,62
Gemisch 3	2,96	2,80	2,88	4,52	— 1,64
Gemisch 4	1,32	1,09	1,21	2,99	— 1,78
Gemisch 5	1,20	1,34	1,27	1,76	— 0,49

* Auf Grund des nach dem Verfahren von Puranen-Tomula erhaltenen Wertes.
** 10 ml Trilon B-Lösung.
*** 40 ml „ „

Die Versuchsergebnisse sowohl nach dem Verfahren von Puranen-Tomula als auch nach dem neuen Verfahren sind in den Tab. 1 und 2 zusammengefaßt. Aus diesen ist auch der theoretische Wert ersichtlich, der den Futtermittelgemischen gemäß der Rohfaserbestimmung ihrer Einzelbestandteile nach dem Verfahren von Puranen-Tomula zukommen müßte. Für das Gemisch 1 ließ sich indessen dieser theoretische Wert wegen der unvollständigen Analyse der Bestandteile nicht berechnen. Entsprechend dem Calciumsalzgehalt der Gemische wurden für das Gemisch 1 5 ml und für die übrigen 25 ml Trilon B-Lösung verwendet; von den Gemischen 2, 4 und 5 wurden dabei jedoch für die Versuche nur 1,5 g statt der üblichen 3 g genommen.

Aus den Versuchsergebnissen ist deutlich zu erkennen, daß das neue Verfahren auch hier bessere Werte als das Verfahren von Puranen-Tomula liefert, bei Gemisch 3 ist die Verbesserung allerdings gering. Daß die mittels des neuen Verfahrens erzielten Werte im allgemeinen unter den theoretischen liegen — und dies insbesondere dann, wenn das Futtermittelgemisch reichlich Futterhefe enthält — mag, wie schon

eingangs erwähnt wurde, daran liegen, daß der Rohfaserwert gewisser Futterhefesorten nach dem Verfahren von Puranen-Tomula zu hoch ausfällt. Die bei den Futtermittelgemischen 2—5 verwendete Futterhefe ergab z. B. allein für sich, nach Puranen-Tomula bestimmt, als Rohfaserwert 5,60% von der Trockensubstanz.

Schlußbetrachtungen.

Das Verfahren von Puranen-Tomula, das offenbar eine der praktischsten Modifikationen der Originalmethode von Weende darstellt[4], ergibt für den Rohfasergehalt weitaus zu hohe Werte, wenn die Futtermittelgemische Calciumsalze oder Knochenbestandteile in reichlicherer Menge enthalten. Diese Fehler lassen sich in den meisten Fällen mit Hilfe des im Vorhergehenden beschriebenen neuen Verfahrens hinreichend beseitigen. Das Verfahren beruht auf dem Vermögen der Äthylendiamintetraessigsäure, leicht lösliche Calciumkomplexe zu bilden. Man wird sich des neuen Verfahrens jedenfalls dann bedienen, wenn das Futtermittelgemisch mindestens 10% Calciumsalze oder Knochensubstanzen enthält. Fehlen diese ganz, so liefert das neue Verfahren etwas zu niedrige Werte. Bei gewissen Futterhefen sind die Ergebnisse nach der neuen Arbeitsweise scheinbar weniger günstig. Das kommt wahrscheinlich daher, daß die nach dem Verfahren von Puranen-Tomula gewonnenen Bezugswerte bei diesen Futterhefen fehlerhaft, nämlich zu hoch, ausfallen.

Literatur.

[1] Puranen, U. H., u. E. S. Tomula: Suomen Kemistilehti, Acta Chemica Fennica **3**, 85 (1930). — [2] Henneberg, W.: J. Landw. **1859**, 367; vgl. Nolte, O.: Landw. Versuchsstat. **96**, 325 (1920); diese Z. **58**, 392 (1919). — [3] Sreebny, L. M., and G. Nikiforuk: Science (Lancaster, Pa.) **113**, 560 (1951). — [4] Nordfeldt, S., O. Svanberg u. O. Claesson: Acta Agricultura Suecana III, **2**, 135 (1949).

Dr. phil. V. P. Hirsjärvi, Staatliches Agrikulturchemisches Laboratorium, Liisankatu 8, Helsinki I, Finnland.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz und dem Entwicklungslaboratorium der Firma A. Zankl Söhne, Farben- und Lackwerke, Graz-Gösting.

Zur Titration des Cyanidions mit Nickellösungen.

Von

F. Huditz und H. Flaschka.

(Eingegangen am 13. Mai 1952.)

Die Titration von Cyanidion läßt sich nach Liebig mittels Silbernitratmaßlösung durchführen. Der Endpunkt wird hierbei nicht besonders scharf durch das Auftreten einer Trübung von Silbercyanid

angezeigt. Die Bestimmung kann in Gegenwart der Halogenide erfolgen, wobei die den Endpunkt anzeigende Trübung durch Halogensilber bewirkt wird. Auch in ammoniakalischer Lösung kann gearbeitet werden, wobei zur Endpunktsanzeige Jodion zugegeben werden muß (vgl. Treadwell[1]). Die Ungenauigkeit des Erkennens der Trübung, sowie der hohe Preis von Silberlösungen führte zum Ersatz dieser Methoden durch andere billigere. Besonders einfach ist die Titration von Cyanidion mit Nickel in ammoniakalischer Lösung, die gemäß nachstehender Reaktionsgleichung abläuft:

$$4\,CN^- + Ni^{++} = [Ni(CN)_4]^{--}.$$

Sie stellt die Umkehrung der Nickeltitration nach Moore[2] dar. So günstig der Umrechnungsfaktor für die Nickeltitration ist, so sehr wird die Cyanidbestimmung durch das bei dieser Titration geltende Äquivalentgewicht belastet. Um zu brauchbaren Werten zu kommen, ist die Forderung einer überaus scharfen Erkennung des Endpunktes auch bei Gebrauch von sehr verdünnten Nickellösungen zu erfüllen. Ripan-Tilici[3] erhielt mit Diphenylcarbazon sehr gute Ergebnisse und zwar sowohl bei der Titration von Nickel mit Cyan als auch umgekehrt. Nun hat Schwarzenbach im Murexid einen Indicator gefunden, der neben anderen Kationen besonders scharf auf Nickel anspricht. Nicht nur Makrotitrationen[4], sondern auch Mikrobestimmungen[5] des Nickels lassen sich mit Äthylendiamintetraacetat als Maßlösung mit überaus großer Genauigkeit unter Verwendung von Murexid als Indicator durchführen. Der Umschlag Gelb-Blauviolett ist auf Bruchteile eines Tropfens selbst 0,01 m Maßlösung leicht zu erkennen. Dies legte es nahe, auf dieser Basis eine Bestimmung des Cyanidions zu erarbeiten. Die hierbei erhaltenen Resultate übertrafen die gehegten Erwartungen bei weitem.

Außer Nickel wurden auch Kupfer-, Zink- und Cadmiumlösungen als Titrationsmittel erprobt, wobei als Indicator außer Murexid auch Eriochromschwarz T verwendet wurde. Sofern sich überhaupt brauchbare Resultate ergaben, konnten die Werte mit denen aus Nickeltitrationen nicht konkurrieren.

Die hohe Flüchtigkeit der Blausäure erfordert rasches Arbeiten, ansonsten Unterwerte die unweigerliche Folge sind. Besteht aus irgendwelchen Gründen nicht die Möglichkeit zur sofortigen Durchführung der Titration, so kann man mittels eines Umweges Verluste durch Verflüchtigung unschwer vermeiden. Man legt eine bekannte Menge eingestellter Nickellösungen vor, löst darin die Einwaage von Alkalicyanid oder pipettiert die Probe ein und titriert den Nickelüberschuß mit Komplexonmaßlösung zurück.

Reagenzien.

Ca. 0,1 m Lösung eines Nickelsalzes (das Anion ist ohne Bedeutung). Ermittlung des genauen Titers gravimetrisch mit Dimethylglyoxim oder einfacher durch

Titration mit Komplexon III gegen Murexid. Verdünntere Lösungen werden aus dieser Stammlösung hergestellt.

1 ml einer 0,100 m Nickellösung entspricht 10,407 mg Cyanidion.

Komplexon III-Lösung. 0,100 m. 37,21 g Komplexon III (Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure mit 2 Mol Kristallwasser) der Fa. Siegfried, Zofingen, Schweiz, werden zu 1 Liter gelöst. Technisch reine Säure stellt die BASF Ludwigshafen unter der Bezeichnung Trilon BS her.

Indicator. Murexid wird mit Natriumchlorid p. a. 1:500 innigst verrieben. Die Mischung ist unbegrenzt haltbar.

Arbeitsvorschrift.

Die Cyanidlösung, die beliebige Mengen Halogene, Thiocyanat und auch nicht zu große Mengen Cyanoferrat (II) und (III) enthalten kann, wird mit 30 ml konz. Ammoniak je Liter versetzt. Dann fügt man Indicatorpulver zu, bis eine kräftige blauviolette Farbe entsteht, und titriert *sofort* mit eingestellter Nickellösung bis zum Umschlag nach Orangegelb.

Variante. Man legt eine eingestellte Nickellösung in bekannter Menge vor, macht mit 30 ml konz. Ammoniak je Liter ammoniakalisch und löst hierin die Probe bzw. läßt die Probelösung einfließen. Sodann titriert man unter gutem Schwenken unbeschadet einer allfälligen Trübung, die im Laufe der Titration wieder verschwindet, mit Komplexonmaßlösung langsam bis zum Umschlag nach Blauviolett.

Über die Ergebnisse, die an Cyanidlösungen bekannten Gehalts erhalten wurden, informiert Tab. 1. Die Werte stammen von direkten Titrationen. Die Resultate gemäß der Variante zeigen die gleichen Schwankungen, so daß von ihrer Anführung Abstand genommen werden kann.

Tabelle 1. *Makro- und Halbmikrobestimmung von Cyanidion mit Nickelmaßlösung.*

CN^- geg. mg	CN^- gef. mg	Δ mg	Verbr. Ni-Maßlösung in ml		Δ ml	
			ber.	gef.		
2,95	2,96	+ 0,01	2,83	2,84	+ 0,01	
6,04	6,03	— 0,01	5,80	5,79	— 0,01	mit m/100
7,99	7,97	— 0,02	7,66	7,64	— 0,02	Nickelmaß-
13,52	13,57	+ 0,05	13,00	13,05	+ 0,05	lösung
22,12	22,10	— 0,02	21,22	21,20	— 0,02	
29,6	29,6	± 0,00	5,70	5,70	± 0,00	
43,4	43,3	— 0,1	8,33	8,31	— 0,02	
58,8	59,1	+ 0,3	11,30	11,36	+ 0,06	
66,9	67,1	+ 0,2	12,85	12,90	+ 0,05	mit m/20
89,0	89,0	± 0,0	17,10	17,10	± 0,00	Nickelmaß-
93,9	94,1	+ 0,2	18,05	18,10	+ 0,05	lösung
113,0	112,8	— 0,2	21,75	21,70	— 0,05	
145,2	145,7	+ 0,5	27,90	28,00	+ 0,10	
206,5	206,0	— 0,5	39,70	39,60	— 0,10	

Titrationen noch kleinerer Cyanidmengen mit 0,005 m Nickellösung aus einer Mikrobürette sind in Tab. 2 zusammengestellt. Auch hier sind in Anbetracht des hohen Äquivalentgewichtes die Werte als befriedigend zu bezeichnen.

Tabelle 2. *Mikrobestimmung des Cyanidions mit Nickelmaßlösung.*

CN^- geg. in µg	CN^- gef. in µg	Δ µg	Verbr. an 0,005 m Nickelmaßlösung in ml		
			ber.	gef.	Δ ml
226	231	+ 5	0,435	0,445	+ 0,010
518	528	+ 10	0,995	1,015	+ 0,020
870	865	— 5	1,670	1,660	— 0,010
1110	1117	+ 7	2,130	2,145	+ 0,015
1875	1878	+ 3	3,605	3,610	+ 0,005

Die Möglichkeit, das Cyanid neben Halogeniden und Pseudohalogeniden zu titrieren, erweist Tab. 3. Im Falle anwesender Cyanoferrate soll die Probe möglichst stark verdünnt werden, um Störungen durch Eigenfarbe dieser Verbindungen zu vermeiden.

Tabelle 3. *Bestimmung des Cyanidions neben Halogeniden und Pseudohalogeniden.*

CN^- geg. in mg	CN^- gef. in mg	Δ mg	Verbr. an 0,05 Nickelmaßlösung in ml			neben
			ber.	gef.	Δ ml	
28,6	28,5	— 0,1	5,50	5,48	— 0,02	2,5 g Cl^-
23,3	23,3	± 0,0	4,48	4,48	± 0,00	2,5 g Br^-
21,0	21,3	+ 0,3	4,04	4,10	+ 0,06	2,5 g J^-
27,6	27,5	— 0,1	5,30	5,28	— 0,02	2,5 g CNS^-
25,3	25,0	— 0,3	4,86	4,80	— 0,06	2,5 g $[Fe(CN)_6]^{4-}$
22,8	22,6	— 0,2	4,38	4,34	— 0,04	1,5 g $]Fe(CN)_6]^{3-}$

Herr stud. chem. G. Zachmann unterstützte uns bei der Durchführung der Serienanalysen; die BASF Ludwigshafen überließ uns eine größere Probemenge von Trilon BS. Den Genannten sei auch an dieser Stelle für die Förderung der Arbeit bestens gedankt.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß sich Cyanid neben Halogeniden und Pseudohalogeniden sehr genau mit Nickelmaßlösung gegen Murexid titrieren läßt. Die Bestimmung kann sowohl als Makro- als auch als Mikrotitration durchgeführt werden. Beleganalysen für Cyanidmengen von 0,2—200 mg sind gegeben. Um Verluste durch Verflüchtigung von Cyanwasserstoffsäure zu vermeiden, kann man auch so vorgehen, daß eine Nickellösung vorgelegt wird, deren Überschuß man mit Äthylendiamintetraacetatmaßlösung zurückmißt.

Literatur.

[1] Treadwell, W. D.: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, S. 617. Wien: Springer 1943. — [2] Moore, T.: Chem. News **72**, 92 (1895), gemäß 1), S. 628. — [3] Ripan-Tilici, R.: diese Z. **118**, 308 (1940). — [4] Schwarzenbach, G.: Druckschrift der Fa. Siegfried, Zofingen, Schweiz. — [5] Flaschka, H.: Mikrochem. **39**, 38 (1951).

Dr. H. Flaschka, Graz, Schillerplatz 9.

Aus dem Laboratorium der Norddeutschen Affinerie, Hamburg.

Aufschlußverfahren bei der Bestimmung des Phosphors in organischen Verbindungen.

Von

WERNER PERKOW und HUBERT KODDEBUSCH.

(Eingegangen am 16. April 1952.)

Die folgenden Hinweise möchten das Augenmerk auf eine Methodik des Aufschlusses phosphorhaltiger organischer Verbindungen lenken, die unseres Erachtens zu wenig beachtet wird und dabei geeignet ist, das Verfahren der Phosphorbestimmung u. a. auch bei quantitativer Erfassung von Phosphor neben Schwefel oder Halogen oder aller drei Elemente nebeneinander weitgehend zu vereinfachen. Der Aufschluß in der PARR-Bombe* oder der „Universalbombe" mittels Natriumsuperoxyd und Glykol als Zündflüssigkeit[1], von dem im folgenden die Rede sei, hat sich besonders bei der Bestimmung von organisch gebundenem Halogen oder Schwefel in den letzten Jahren vielerorts Freunde erworben, vor allem seit B. WURZSCHMITT[1] ausführlich über die Methodik berichtete. Dagegen befassen sich neuere Arbeiten zur Phosphorbestimmung, die seit verbreiteter Anwendung von Estern verschiedener Phosphorsäuren als Insektengifte starken Aufschwung erhielten, mit oftmals komplizierten und langwierigen Aufschlußmethoden, die unseres Erachtens von dem PARR-Bombenaufschluß an Einfachheit und Schnelligkeit weit übertroffen werden.

Auf die Möglichkeit des Aufschlusses organischer Substanzen mittels Na_2O_2 in der PARR-Bombe zwecks Phosphorbestimmung wiesen schon 1937 CHAO-LUN TSENG und F. WEI[2] hin. Spätere Arbeiten berichten vorwiegend von Aufschlüssen mittels starker Säuren mit verschiedenen Zusätzen durch Kochen unter Rückfluß mit unterschiedlicher Dauer. So nimmt R. J. L. ALLEN[3] das Verfahren von E. J. KING[4] wieder auf, das sich 60%iger Perchlorsäure unter Zufügen von wenig 30%igem Wasserstoffperoxyd bedient und mehrere Stunden Kochdauer erfordert. Ausführlich berichten W. R. SIMMONS und J. H. ROBERTSON[5] über zwei verschiedene Aufschlußmethoden: Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D. 1,7) werden aliphatische Phosphorsäureester im allgemeinen innerhalb von 5 min zerlegt. Aromatische Ester benötigen teils mehrere Stunden (z. B. Triphenylphosphat 8 Std), teils Wochen (Trikresylphosphat 6 Wochen). Dagegen zerlegt der Aufschluß durch katalytische

* Fa. Janke und Kunkel K.G., Staufen i. Br.

Oxydation mit einem Gemisch von Na-molybdat, Schwefelsäure, Perchlorsäure und Salpetersäure auch schwer spaltbare Phosphorester in 30 min. A. S. Jones, W. A. Lee und A. R. Peacocke[6] verwenden zum Aufschluß von Desoxypentose-Nucleinsäuren ein Gemisch aus konz. H_2SO_4, $CuSO_4$, $KHSO_4$ und etwas gepulvertem Selen und benötigen 45 min zur Freilegung des Phosphors. Schließlich sei erwähnt, daß bei manchen Substanzen auch eine Schmelze im Platintiegel zum Ziel führen kann wie sie M. Jacobson und S. A. Hall[7] mit einem Gemisch von pulverisiertem NaOH und KNO_3 durchführen.

Es sei hier nur am Rande vermerkt, daß man sich zur Analyse der Phosphorester, die auch uns in diesem Zusammenhang in erster Linie interessierten, ebenso einer Methodik bedienen kann, die nicht die Freilegung des Phosphors bewirkt. So besteht die Möglichkeit der — eventuell selektiven — Hydrolyse der Estergruppen, wie sie M. N. Dvornikoff und H. L. Morrill[8] oder auch A. R. Wreath und E. J. Zickefoose[9] speziell zur Bestimmung des Tetraäthylpyrophosphats beschreiben. Fernerhin sind vorwiegend für Diäthyl-p-nitrophenylthiophosphat (E 605, Parathion) eine Reihe von Methoden entwickelt, die sich vorwiegend auf die teils spektrographische oder potentiometrische oder colorimetrische Erfassung von Hydrolysenspaltstücken stützen. Hierüber berichtet u. a. M. Schönamsgruber[10] mit weiteren Literaturzitaten.

Langwierige Kochprozesse, wie sie unter den ersten Zitaten genannt sind, erschweren naturgemäß die Analyse insbesondere von leicht flüchtigen organischen Phosphorverbindungen. Doch nicht nur in diesem Falle wird man die äußerst einfache Handhabung und den in weniger als 1 min mit Sicherheit vollständig durchgeführten Aufschlußprozeß der Parr-Bombe als angenehm empfinden. Ein Verdampfen von Analysensubstanz ist so gut wie ausgeschlossen. Wenige Minuten nach der Zündung der Bombe können die Fällung zur gravimetrischen Bestimmung des enthaltenen Phosphats oder die notwendigen Schritte eines colorimetrischen Verfahrens erfolgen. Außerdem enthält die Aufschlußlösung keine Elemente, die eine weitere Bestimmung auch von Schwefel oder Halogen ausschließen.

Gerade dieser letzte Vorzug ist bei der analytischen Untersuchung von Phosphorsäureestern häufig von Bedeutung. Eine Reihe von zum Teil halogenierten Estern, Amiden, Salzen vorwiegend der Thiophosphor-, Dithiophosphor- und Thiolphosphorsäuren, ferner einige mehr oder weniger genau definierte Di-, Tri-, Tetrasulfidverbindungen vom Typ der Pyrophosphate, Pyrophosphite, Triphosphate u. a. m. spielt neben den entsprechenden schwefelfreien Estern und Amiden eine Rolle teils als Schädlingsbekämpfungsmittel, teils als Zwischenprodukte hierzu, einige wenige auch im pharmazeutischen Sektor. Daneben sind die Anwendungsgebiete von Phosphorestern als Weichmacher, Schmiermittelzusätze

u. a. m. geläufig. Zahlreiche Verbindungen dieser Art enthalten neben Phosphor auch Schwefel und Halogen. Der PARR-Bombenaufschluß liefert eine wäßrige Lösung, die bei entsprechender Teilung die Einzelbestimmungen ermöglicht. Da die Einwaage keinen engen Grenzen unterliegt, kann man gleichermaßen im Mikro-, Halbmikro- oder Makromaßstab arbeiten.

Es erübrigt sich, im einzelnen auf die organischen Phosphorverbindungen einzugehen, die wir vor der Bestimmung von P, S und Cl in der PARR-Bombe aufschlossen. Es sei zusammenfassend gesagt, daß wir bisher keine Verbindung fanden, die sich nicht aufschließen ließ oder die hierzu irgendwelche besondere experimentelle Maßnahmen erforderte. Die oben erwähnte schwere Spaltbarkeit vorwiegend der aromatisch substituierten Ester machte sich in keiner Weise bemerkbar. Sämtliche von uns untersuchten Verbindungen wurden momentan zerlegt, wobei es keine Rolle spielte, ob das Phosphoratom als P-C, P-O, P-Halogen, P-N oder P-S gebunden vorlag. Wir analysierten Stoffe folgender Verbindungstypen:

Alkylierte, arylierte, halogen- und stickstoffhaltige Phosphine und Phosphinoxyde; Substituierte Phosphinsäure- bzw. Phosphonsäureester; Alkyl-, Aryl- und gemischte Ester, Cyan, Rhodan- und Halogen-Derivate sowie Amide und Salze der phosphorigen Säure, Phosphorsäure, Thiophosphorsäure, Pyrophosphorsäure, ferner Thiolphosphorsäureester und Thionophosphorsäureester.

Es dürfte keinem Zweifel unterliegen, daß auch andere, organisch gebundenen Phosphor enthaltende Verbindungen gleichermaßen mühelos in der PARR-Bombe aufschließbar sind. Bei der großen Zahl insbesondere der natürlich vorkommenden Stoffe dieser Art, wie Phosphatide, Phosphorproteide, Nucleinsäuren, Verbindungen der Vitamin- und Fermentreihen sowie des Kohlenhydratstoffwechsels usw. sollte das Verfahren ein weiter reichendes Interesse finden, als ihm bisher zuteil wurde. Wir machten einige orientierende Versuche mit verschiedenen Nucleinsäuren, die unseren Erwartungen vollkommen entsprachen.

In der Methodik des Aufschlusses richteten wir uns weitgehend nach dem von B. WURZSCHMITT[1] beschriebenen Verfahren. Glasnäpfchen oder Glasampullen lassen sich nicht verwenden, wenn man Phosphor gravimetrisch oder colorimetrisch[4, 7] unter Verwendung von Ammoniummolybdat erfassen will, das in bekannter Weise mit dem in der Aufschlußlösung enthaltenen Silicat reagiert. Wir benutzten statt dessen einseitig offene Aluminiumhülsen von 10 mm Durchmesser, 20 mm Höhe und weniger als 0,1 mm Wandstärke mit flachem Boden. Die Hülsen lassen sich nach Einbringen der Substanz durch Zusammenfalten des oberen Randes leicht schließen. Für wenig flüchtige Substanzen eignen sich auch Hülsen gleicher Art von nur etwa 1 cm Höhe, die man vor

Einbringen in der Parr-Bombe durch Überklappen einer Aluminiumfolie abdeckt. Für Einwaagen zwischen 10 und 500 mg erwies sich die angegebene Hülsengröße als geeignet. Die Wandstärke wird man so dünn wie möglich wählen, um ein völliges Aufschließen des Aluminiums zu gewährleisten. Feste Substanzen kann man mitunter bei einiger Vorsicht ohne Hülse unmittelbar in das Na_2O_2 einbetten, doch bleibt hierbei immer die Gefahr einer vorzeitigen Zündung der Bombenfüllung. Behelfsmäßig eignen sich sehr gut für feste Stoffe Hütchen aus dünner Aluminiumfolie, die man sich leicht durch Formen über dem Ende eines abgerundeten Glasstabes oder eines Bleistiftes herstellen kann. Auch hier ist ein Verschließen des Hütchens über der Analysensubstanz zu empfehlen. Jedoch sei davor gewarnt, dergleichen behelfsmäßig hergestellte Hütchen für flüssige Stoffe zu verwenden, die einerseits leicht durch die oftmals vorhandenen undichten Stellen sickern oder zufolge Capillarwirkung durch die Falten des Hütchens hindurch dieses überklettern und — besonders bei halogenhaltigen Phosphorestern — sehr leicht eine vorzeitige Zündung hervorrufen. Auch sei darauf hingewiesen, daß eine Anzahl phosphorhaltiger Ester ein gewisses Lösungsvermögen für Aluminium zeigt, so daß sich ein mehrstündiges Stehenlassen eingewogener Proben nicht empfiehlt.

Es ist hier nur vom Aufschluß die Rede, der immerhin eine wichtige Voraussetzung für eine einwandfreie Bestimmung darstellt. Wir wandten im Anschluß daran zumeist die geläufige Fällung mit Ammoniummolybdat an, teils auch die Fällung mit einem Gemisch von Molybdänsalpetersäure und Strychninnitratlösung von G. Embden[11], die kürzlich W. Heimann und A. Heimann-Geierhaas[12] erneut durchgearbeitet haben. Die Brauchbarkeit dieses Verfahrens verwunderte insofern, als wir nach den Erfahrungen von W. Heimann und A. Heimann-Geierhaas bei Anwesenheit von H_2O_2 im sauren Aufschlußgemisch ebensolche Störungen erwartet hatten. Wir geben unsere diesbezüglichen guten Ergebnisse noch mit Vorbehalt weiter, da noch kein umfassend durchgearbeitetes Versuchsmaterial darüber vorliegt.

Experimenteller Teil.

Auf dem 24 mm Durchmesser umfassenden Boden der Parr-Bombe verteilt man mit einer Pipette gleichmäßig 10—12 Tropfen Äthylenglykol und bedeckt dieses mit einer Schicht von etwa 2—3 mm Natriumperoxyd. Auf die Mitte des Bodens setzt man die die Substanz enthaltende, verschlossene oder abgedeckte Aluminiumhülse und umschichtet und bedeckt mit weiterem Na_2O_2, so daß die Hülse noch von mindestens 10—15 mm Na_2O_2 überschichtet und der 40 mm hohe Innenraum der Parr-Bombe zu etwa vier Fünfteln gefüllt ist. Wir verwendeten vorzugsweise ein sehr fein gekörntes, fast pulverförmiges Na_2O_2 (Fa. Degussa), nachdem die handelsüblichen gekörnten Qualitäten oftmals die Eigenschaft zeigten, beim folgenden Aufschluß nicht völlig durchzuschmelzen. Auch beobachteten wir, daß ältere Na_2O_2-Proben beim Aufschluß besser durchschmelzen als frische Präparate. In manchen

Fällen der letzteren Art erwies es sich als vorteilhaft, das Natriumperoxyd vor Gebrauch 10—20 min ausgebreitet offen liegen zu lassen. Es scheint demnach ein geringer Gehalt von NaOH oder Na_2CO_3 günstigen Einfluß auf den Schmelzprozeß auszuüben. Auch bewährte es sich mitunter, die Al-Hülse selbst zusätzlich mit wenig Glykol außen zu befeuchten. Nach Verschließen der Bombe und Einbringen in den Schutzmantel sowie Einhängen in einen Stativring erwärmt man den Boden der Bombe mit der Spitze einer Sparflamme und hört nach durchschnittlich 20—30 sec das leichte Zündungsgeräusch aus dem Innern. Nach wenigen Minuten öffnet man und bringt mit Hilfe einer Tiegelzange die offene Bombe vorsichtig liegend in ein destilliertes Wasser enthaltendes, anschließend durch Uhrglas abzudeckendes Becherglas. Die Temperatur des Bombeninhalts soll nur so weit abgekühlt sein, daß sich der Inhalt wohl mit deutlicher Reaktion rasch löst (nach völligem Erkalten ist dies recht langwierig), andererseits aber nicht mehr zu heftig spritzt oder überschäumt. Gebrauch der Schutzbrille ist bei der gesamten Handhabung ratsam. Die wäßrige Lösung der Schmelze ist häufig durch kleine Kohleteilchen und einen geringen flockigen Niederschlag von Aluminiumsalzen getrübt. Der letztere verschwindet beim Ansäuern. Die Kohleteilchen haben bislang nicht gestört, wenn die Phosphorbestimmung über den zum verglühten $Mg_2P_2O_7$ führenden Aufarbeitungsgang geschieht. Ebensowenig brauchen sie entfernt zu werden, wenn man Schwefel gravimetrisch als $BaSO_4$ (geglüht) bestimmt. Auch bei der titrimetrischen Bestimmung von Chlor nach Volhard stören sie im allgemeinen nicht. Dagegen ist Filtration — vorzugsweise nach Ansäuern — erforderlich, wenn man Phosphor als Ammoniummolybdophosphat auswägt, desgleichen bei der Fällung des Phosphors als Strychnin-Phosphor-Molybdän-Komplex.

Zur Ausführung der Molybdat-Methode säuerten wir die Lösung der Peroxydschmelze mit HNO_3 schwach an, filtrierten, engten — bei Einwaagen zwischen 20 und 200 mg — auf 100 ml ein, fügten 25 ml Salpeter-Schwefelsäuregemisch (1000 ml HNO_3 D. 1,20 gemischt mit 30 ml H_2SO_4, D. 1,84) zu und weiterhin bei 60—70° C 50 ml einer Lösung, die durch Lösen von 150 g Ammoniummolybdat und 50 g Ammoniumsulfat in 450 ml HNO_3 D. 1,4 und Auffüllen auf 1000 ml mit dest. Wasser hergestellt war. Nach mindestens dreistündigem Stehen saugt man ab, wäscht zunächst mit einer Lösung von 20 g Ammoniumnitrat in 1000 ml Wasser, die man mit HNO_3 eben angesäuert hat, darauf mit Wasser und schließlich mit Aceton. Nach Trocknung im Exsiccator ergibt Multiplikation der Auswaage mit dem Lorenz-Pregl'schen Faktor 0,014525 den Phosphorgehalt.

Die Embden-Fällung ist vor kurzem in dieser Zeitschrift[1,2] ausführlich beschrieben. Es ist für unsere Verhältnisse lediglich hinzuzufügen, daß man die Lösung der Peroxydschmelze zweckmäßig mit HNO_3 soweit ansäuert, daß der um den Neutralpunkt entstandene Niederschlag von Aluminiumsalzen sich eben wieder gelöst hat. Wir ließen nach der Fällung mit dem Strychninnitrat-Molybdänsalpetersäure-Gemisch nur 15 min stehen und wuschen den Niederschlag letztlich nicht mit Wasser, sondern mit Alkohol. Das Verfahren eignet sich zur Erfassung sehr geringer Phosphorgehalte. Die Ergebnisse liegen meist wenig über den theoretischen Werten.

Literatur.

[1] Wurzschmitt, B.: Chemiker-Ztg. **74**, 356 (1950); vgl. diese Z. **134**, 372 (1951). — [2] Chao-Lun Tseng u. F. Wei: Sci. Quart. nat. Univ. Peking **2**, 15 (1937); vgl. diese Z. **125**, 202 (1943). — [3] Allen, R. J. L.: Biochemic. J. **34**, 858 (1940). —

[4] King, E. J.: Biochemic. J. **26**, 292 (1932); vgl. diese Z. **97**, 288 (1934). — [5] Simmons, W. R., and J. H. Robertson: Analytic. Chemistry **22**, 294 (1950); vgl. diese Z. **132**, 298 (1951). — [6] Jones, A. S., W. A. Lee and A. R. Peacocke: J. Chem. Soc. Lond. **1951**, 623. — [7] Jacobson, M., and S. A. Hall: Analytic. Chemistry **20**, 763 (1948). — [8] Dvornikoff, M. N., and H. L. Morrill: Analytic. Chemistry **20**, 935 (1948). — [9] Wreath, A. R., and E. J. Zickefoose: Analytic. Chemistry **21**, 809 (1949); vgl. diese Z. **130**, 368 (1949/50). — [10] Schönamsgruber, M.: diese Z. **135**, 23 (1952). — [11] Embden, G.: Z. physiol. Chem. **133**, 138 (1921). — [12] Heimann, W., u. A. Heimann-Geierhaas: diese Z. **133**, 254 (1951).

Für experimentelle Mitarbeit danken wir Herrn Fritz König. Für die freundliche Überlassung von Proben verschiedener Nucleinsäuren sagen wir Herrn Dr. A. Wacker, Erlangen, besonderen Dank.

Dr. Werner Perkow, Hamburg 28, Packersweide 24a.

Aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

Eine quantitative Bestimmungsmethode von Bourbonal neben Vanillin.

Von

Otto Dann, Hans Gspahn* und Gerda Volz.

(Eingegangen am 28. April 1952.)

Im Winter 1948/49 sandte uns eine Nährmittelfabrik Proben von Vanillinzuckern und von 2 Vanille-Konzentraten zur Untersuchung auf den Gehalt an Vanillin (4-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd) und an Bourbonal (4-Oxy-3-äthoxy-benzaldehyd).

Für die damit gestellte Aufgabe hatte L. v. Telegdy-Kováts[1] die C,H-Elementaranalyse als Auswegslösung vorgeschlagen, welche bei dem geringen Unterschied zwischen Vanillin (C 63,10, H 5,30) und Bourbonal (C 65,03, H 6,07) nicht befriedigen konnte. Dieser Autor betonte die Unsicherheit der so zahlreichen Farb- und Fällungsreaktionen zum Nachweis von Bourbonal neben Vanillin[2], welche ebenso wie die später noch veröffentlichten[3] uns für eine colorimetrische Bestimmung nicht geeignet erschienen. Die von demselben Autor[1] ebenfalls vorgeschlagene Bestimmung der Mischschmelzpunkte krankt daran, daß Bourbonal-Vanillingemische in Gegenwart geringer Verunreinigungen, mit welchen bei Lebensmittelanalysen stets zu rechnen ist, bei Zimmertemperatur kaum durchkristallisieren. Derartige geringe Beimengungen beeinträchtigen den Anwendungsbereich der von L. und A. Kofler[4] für *reinste* Substanzen so vielgestaltig und elegant ausgebauten Mikromethoden stark. Zwar kann man die nicht durchkristallisierenden Gemische von Vanillin und Bourbonal, welche man durch Extraktion erhält, an der Aluminium-

* Jetzige Anschrift: Chemische Untersuchungsanstalt Erlangen.

oxydsäule reinigen und aus Petroläther umlösen, wie es R. Fischer und G. Kocher[5] vorgeschlagen haben, und in dem anfallenden Kristallisat auf Grund des Mikroschmelzpunktes und des Brechungsindex der Schmelze einen Gehalt an Bourbonal sicher ermitteln, aber es erschien uns keineswegs gewährleistet, daß in dem Kristallisat das *ursprüngliche* Mischungsverhältnis vorliegen würde. Einen ganz neuen Weg eröffnet die papierchromatographische Trennung von Vanillin und Bourbonal. Dafür wurden kürzlich zwei Verfahren[6] angegeben. Die quantitative Auswertung der Papierchromatogramme dürfte wie üblich besondere Verfahren erfordern.

Da uns andere Versuche zur Ermittlung von Bourbonal neben Vanillin nicht bekannt geworden sind, und da der zunehmende Gebrauch des $3\frac{1}{2}$—$4\frac{1}{2}$mal würzigeren[7] Bourbonals eine Diskussion über die quantitativen Erfassungsmöglichkeiten neben Vanillin fordert[8], sei der von uns seinerzeit beschrittene Weg mitgeteilt.

Grundlage des Verfahrens.

Wir faßten die Bestimmung von Bourbonal neben Vanillin als eine Bestimmung von Äthoxyl- neben Methoxyl-Gruppen auf. Von den hierfür empfohlenen Mikromethoden[9] bewährte sich die C-Methylgruppenbestimmung von R. Kuhn und H. Roth[9, 10] ganz besonders: Bei der Chromsäureoxydation von Vanillin und Vanillinsemicarbazon bildet sich keine flüchtige Säure, während aus Bourbonal und Bourbonal-semicarbazon 1 Mol. Essigsäure entsteht.

Tabelle 1. *(C)CH_3 und OCH_3-Kontrollanalysen.*

Nr. der Probe		Prozent (C)CH_3		Prozent OCH_3 (Summe $OCH_3+OC_2H_5$)	
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
1	Vanillin	0,00		20,39	20,50
	Vanillin-semicarbazon	0,00	0,00	14,83	14,80
2	Bourbonal	9,04	9,42	(18,68)	
3	Bourbonal, techn.	9,04	8,15		
			8,20		
	Bourbonal-semicarbazon	6,73	6,81	(13,90)	
			7,02		
4	80% Bourbonal- + 20% Vanillin-semicarbazon	5,38	5,10	(14,09)	(14,02)
5	20% Bourbonal- + 80% Vanillin-semicarbazon	1,25	1,35	(14,65)	(14,93)

Die Semicarbazone fallen nach der Vorschrift von S. B. Philips[11] bei einfachen Mischungen von Vanillin und Bourbonal in Ausbeuten von

90% d. Th. und mehr an. Der höchste Fehler bei der C-Methylgruppenbestimmung beträgt ± 0,4%, was rund ± 6% Bourbonal entspricht. Damit bewegt sich für das ganze Verfahren zur quantitativen Ermittlung von Bourbonal neben Vanillin in einfachen Gemischen beider Verbindungen der maximal mögliche Fehler zwischen + 6% und — 7% Bourbonal. Für die meisten lebensmittelchemischen Untersuchungen dürfte diese Spanne ausreichen.

Um sicherzustellen, daß in dem bei der Semicarbazonfällung erhaltenen Gemisch *nur* die Semicarbazone von Bourbonal und Vanillin vorlagen, bereitete man sich in dem durch die C-Methylgruppenbestimmung ermittelten Verhältnis ein Gemisch von authentischen Semicarbazonen und verglich das Schmelzverhalten beider Proben. Da die Gemische der Semicarbazone unter Zersetzung schmolzen, obwohl die reinen Semicarbazone sich unzersetzt verflüssigten, eigneten sich die Semicarbazone nicht zur genauen Misch-Schmelzpunktsanalyse. Deshalb bestimmte man beim Verdacht auf Verfälschungen vorteilhafterweise noch die Summe der im Semicarbazongemisch vorliegenden Methoxyl- und Äthoxyl-Gruppen nach Zeisel und ermittelte das Verhältnis Methoxyl/Äthoxyl angenähert nach dem Vorschlage von H. Roth[9] dadurch, daß man die Alkyljodide bei der Methoxylgruppenbestimmung in methanolischer Trimethylaminlösung auffing und den Kohlenstoffgehalt des Rückstandes dieser eingedampften Lösung feststellte. Verfälschungen wie Salicylaldehyd und o-Oxy-acetophenon, welche wir in Modellversuchen beimengten, ließen sich so leicht ausschalten. Das Semicarbazon des o-Oxy-acetophenons lieferte bei der C-Methylgruppenbestimmung erwartungsgemäß 1 Mol. Essigsäure, während Acetophenon selbst nur 0,1 Mol. liefern soll[9].

Künftig wird man vanillinähnliche Verfälschungen[12] vor der Semicarbazonfällung oder einer anderen Fällung[11] einfach papierchromatographisch zu identifizieren versuchen[6].

Beschreibung der Versuche*.

Kontrollanalysen.

1. *Vanillin* (Hersteller: C. F. Boehringer & Söhne, G.m.b.H., Mannheim-Waldhof**): sinterte ab 78° und schmolz bei 80—80,5° zusammen (Literaturangabe: 80—81°[13]).

Semicarbazonfällung[11]: 1000,3 mg Vanillin (etwa $^1/_{150}$ mol) wurden in 15 ml 0,5 n Natronlauge (etwa $^1/_{150}$ mol + 10%) auf dem siedenden Wasserbad gelöst und mit einer Lösung von 2,4 g Semicarbazid-hydrochlorid (etwa $^1/_{50}$ mol) in 30 ml Wasser und 5 g krist. Natriumacetat (etwa $^1/_{25}$ mol) versetzt. Man erwärmte die Mischung noch eine Viertelstunde weiter auf dem Wasserbade und stellte über Nacht das Becherglas zur Kristallisation beiseite. Der im Filtertiegel abgesaugte und wassergewaschene Niederschlag wog bei 105° getrocknet 1390,3 mg (100% der

* Alle Schmelzpunkte sind im Thiele-Apparat bestimmt und unkorrigiert.

** Der Herstellerfirma danken wir für die Überlassung der Probe.

Theorie). Das einmal aus Alkohol kristallisierte Vanillin-semicarbazon schmolz bei 220—222° zusammen (229°[13]).

2. *Bourbonal* (selbstsynthetisiert): Schmelzpunkt 74,5—75,5° (77,5°[13]).

Semicarbazonfällung: Die Mengen der Reagenslösungen wurden entsprechend wie bei 1. den Einwaagen angeglichen. 501,3 mg Bourbonal ergaben 649,0 mg Semicarbazon (97% der Theorie). Das einmal aus Alkohol kristallisierte Produkt sinterte ab 168° und schmolz bei 171—172° klar zusammen (175°[14]).

10,344 mg (12,358 mg) Subst.: 4,69 ml (5,77 ml) 0,01 n NaOH-Lösung.

$C_{10}H_{13}O_3N_3$ (223,1) Ber. (C)CH_3 6,73

Gef. 6,81; 7,02.

3. *Bourbonal*, technisch (Hersteller: Haarmann & Reimer, G.m.b.H., Holzminden**): sinterte ab 66°, schmolz von 72—73,5°.

Semicarbazonfällung: 854,5 mg (124,5 mg) — 1072,3 mg (155,2 mg) — 91,3% (92,8%) der Theorie. Schmelzpunkt (aus Alkohol) bis 170°.

4. und 5. *Semicarbazon-Gemische*:

20% Bourb.-sem. + 80% Van.-sem. klar geschmolzen bis 218°,
50% „ „ + 50% „ „ „ „ „ 194°,
60% „ „ + 40% „ „ „ „ „ 196°,
80% „ „ + 20% „ „ „ „ „ 190°.

Untersuchung von Vanillinzuckern.

Neben Vanillin und Bourbonal hatte man mit weiteren Aromastoffen wie Cumarin und Piperonal zu rechnen. Zur Gehaltsbestimmung wurde wie üblich im *Soxhlet*-Apparat erschöpfend extrahiert und die Ätherlösung eingedampft. Kristallisierte der zu wägende Rückstand durch, so ließ er sich durch Bestimmung des Schmelzpunktes und Misch-Schmelzpunktes leicht als einheitliches Vanillin identifizieren. Bourbonalzucker begegneten uns noch nicht. Ließ sich aus einem schmierigen Rückstand durch Mikrosublimation i. Vak. kein schönes Kristallisat erhalten, so wurde der Rückstand wie ein Vanille-Konzentrat aufgearbeitet, da die einfache alkalimetrische Titration[11] bei unreinen Extrakten zu Fehlergebnissen führte.

Untersuchung von Vanille-Konzentraten.

An Stelle von Äther wurde mit Vorteil ein spezifisch schweres Lösungsmittel zum Ausschütteln angewendet, wie etwa 1,2-Dichloräthylen, da auf diese Weise die zu extrahierende, wäßrige Schicht stets im Scheidetrichter blieb.

6. *Probelösung* von 0,3010 g Vanillen, 0,2999 g Bourbonal in 1,4001 g Äthanol. Eine *Einwaage* von 1,1845 g (0,7208 g) dieser Mischung löste man in 20 ml 2 n Natronlauge und schüttelte im Scheidetrichter je mit 50, 30, 20 ml Dichloräthylen etwaige basische und neutrale Bestandteile aus. Die vereinten Dichloräthylenlösungen wurden über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand, *neutrale Anteile*, wog 0,000 g (0,003 g). Die im Scheidetrichter verbliebene wäßrige Phase säuerte man mit 25 ml 2 n Schwefelsäure an und schüttelte nacheinander 3mal mit je 50 ml und noch 2mal mit je 30 ml Dichloräthylen phenolische und etwaige andere saure Bestandteile aus. Nach dem Trocknen über entwässertem Natriumsulfat hinterließ die Dichloräthylenlösung beim Abdampfen

die nicht durchkristallisierten *sauren Anteile*, welche 0,3500 g (0,2232 g) wogen, entsprechend 98% (103%) der Theorie. Die damit wie oben bei 1. durchgeführte *Semicarbazonfällung* ergab 0,4367 g (0,2653 g) entsprechend 90,3% (90,1%) der Theorie in der Probelösung*.

20,20 mg Semicarbazonfällung: 4,486 ml 0,01 n NaOH-Lösung.

Ber. $(C)CH_3$ 6,73 — 100% Bourbonalsemicarbazon.
Gef. 3,33 — 49,5% „

Das vorgelegte Gemisch von 50,1% (0,3010 g) Vanillin und 49,9% (0,2999 g) Bourbonal entsprach einem Mischungsverhältnis von 50,7% (0,4138 g) Vanillinsemicarbazon und *49,3%* (0,4029 g) *Bourbonalsemicarbazon*.

7. Beispiel für ein *bourbonalfreies Vanille-Konzentrat* der Firma A.:

Einwaage: 2,544 (2,015) g Konzentrat.
Neutrale Anteile: 2,181 (1,623) g (Flüssigkeit mit Bittermandelgeruch).
Saure Anteile: 0,392 (0,309) g (kristallisiert, Schmelzpunkt 65—70°); 15,3 (15,4)% Vanillin.
Vakuumsublimat: Schmelzpunkt 78—79°; keine Depression mit Vanillin.

8. Beispiel für ein *bourbonhaltiges Vanille-Konzentrat* der Firma H. & R.:

Einwaage: 2,527 (2,032) Konzentrat.
Neutrale Anteile: 0,717 (0,504) g (gelbe Flüssigkeit mit Fruchtäthergeruch).
Saure Anteile: 1,242 (1,051) g (nicht durchkristallisiert).
Semicarbazonfällung: 1,474 (1,194) g (aus Alkohol kristallisiert, Schmp. bis 195°).

10,742 mg Semicarbazonfällung: 2,92 cm 0,01 n NaOH.
Ber. $(C)CH_3$ 6,73 — 100% Bourbonalsemicarbazon.
Gef. 4,0 — 59,4% „

Eine Probe der Semicarbazonfällung zerlegte man durch kochende verdünnte Schwefelsäure und destillierte mit Wasserdampf. Die Ätherausschüttelung des Destillates hinterließ einen Rückstand vom Schmelzpunkt 46—57°, welcher durch Zugabe eines bei 46—56° schmelzenden Gemisches von 60% Bourbonal + 40% Vanillin nicht erniedrigt wurde.

Die vereinten Einwaagen, 4,559 g, lieferten insgesamt 2,668 g Semicarbazonfällung, woraus sich der 59,4%ige Anteil von Bourbonal-semicarbazon zu 1,585 g und der Restanteil von Vanillin-semicarbazon zu 1,083 g berechneten. Diese entsprachen 1,180 g Bourbonal und 0,788 g Vanillin. Für das Vanille-Konzentrat ergab sich somit ein Gehalt von etwa 26% Bourbonal neben etwa 17% Vanillin.

Literatur.

[1] v. Telegdy-Kováts, L.: Chem. Zbl. **1941/II**, 2002 [Mezögazdasági Kutatások **14**, 1 (1941)]. — [2] Stadler, P., u. K. Wagner: Diese Z. **108**, 161 (1937); **111**, 391 (1938). — Hoeke, F.: Chem. Zbl. **1938/II**, 617 [Chem. Weekbl. **35**, 316 (1938)]. — Chenoweth, H. W.: Chem. Zbl. **1940/II**, 1227 [Ind. Eng. Chem. Analyt. Edit. **12**, 98 (1940)]. — [3] Nechamkin, H.: Chem. Abstr. **37**, 3560[3] (1943) [Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **15**, 268 (1943)]. — Rutten, A. M. G.: Chem. Abstr. **40**, 4317[2] (1946) [Chem. Weekbl. **42**, 95 (1946)]. — [4] Kofler, L., u. A. Kofler: Mikromethoden z. Kennzeichnung organ. Stoffe u. Stoffgemische. Innsbruck 1948. — [5] Fischer, R., u. G. Kocher: Mikrochemie **33**, 131 (1948). — [6] Bergner, K. G., u. H. Sperlich: Dtsch. Lebensmittel-Rundschau **47**, 134 (1951). — Way, R. M., and W. R. Gailey: Chem. Abstr. **45**, 10498b (1951) [J. Assoc. Offic. Agr. Chemists **34**, 726 (1951)]. — [7] Boyles, F. M.: Chem. Zbl. **1930/II**, 1298 [Amer. Perfumer Essential Oil Rev.

* Beimischungen von Salicylaldehyd und o-Oxy-acetophenon zur Probelösung verminderten die Ausbeuten bei der Semicarbazonfällung.

27, 243 (1930)]. — Dupont, J.: Chem. Zbl. 1928/I, 267 [Amer. Perfumer Essential Oil Rev. 22, 439 (1927)]. — [8] Wagner, K. G.: Dtsch. Lebensmittel-Rundschau 44, 251 (1948). — [9] Siehe z. B.: Quantitative organische Mikroanalyse von F. Pregl, bearb. von H. Roth, S. 231, 248, 5. Aufl. Wien 1947. — [10] Kuhn, R., u. H. Roth: Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1274 (1933). — [11] Siehe: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II, S. 1052/53 von A. Börner, A. Juckenack, J. Tillmans. Berlin 1935. — [12] Siehe Zusammenstellung von H. Bohnsack: Z. Lebensm.-Unters. u. -Forschg. 89, 162 (1949). — [13] Beilstein: Handbuch der Organischen Chemie, Bd. VIII. — [14] Wilson, J. B., u. G. L. Keenan: Chem. Zbl. 1930/II, 3206 [J. Assoc. Offic. Agr. Chemists 13, 389 (1930)].

Prof. Dr. O. Dann, Erlangen, Schuhstraße 19.

Berichte über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur. Clément Duval: *Manipulations de chimie.* Zweite Auflage. 382 Seiten mit 65 Abbildungen. Verlag Masson und Cie, Paris 1951. Preis ffr. 2500.

Der Verfasser beschreibt in diesem Buch die Herstellung von mehr als 700 Präparaten anorganischer und organischer Natur vor allem für Studierende. Bewußt werden leicht erhältliche Materialien und einfache Apparaturen verwendet. Besonderer Wert wird auf das Erarbeiten von Gesetzen und allgemeinen Regeln gelegt. Kurze Literaturhinweise ermöglichen die Benutzung der Originalliteratur. Im anorganischen Teil wird z. B. zunächst die Herstellung von Gasen, dann die Einwirkung von Gasen auf feste und flüssige Substanzen beschrieben, anschließend werden Reduktionsvorgänge behandelt usw. Die Darstellung ist klar und übersichtlich, ein sorgfältiges Inhaltsverzeichnis erleichtert das Aufsuchen der einzelnen Vorgänge, so daß verständlich wird, daß das Buch sich beim Unterricht bewährt hat.

G. Charlot und R. Gauguin: *Dosages colorimétriques, Principes et méthode.* 243 Seiten mit 42 Abbildungen. Verlag Masson et Cie, Paris 1952. Preis ffr. 1500.

Im allgemeinen Teil wird zunächst das Gesetz von Lambert-Beer besprochen, anschließend werden die Prinzipien der gebräuchlichen Methoden und Apparate sowie die Genauigkeit dieser colorimetrischen Methoden behandelt. Dann wird geschildert, welche Grundsätze bei der Auswahl der Methoden und bei der Ausschaltung störender Ionen zu beachten sind. Der allgemeine Teil wird beschlossen mit kurzen Ausführungen über Nephelometrie und Fluorometrie. Im speziellen Teil werden 59 Elemente berücksichtigt. Zunächst wird bei jedem Element die Abtrennung von Spuren geschildert, dann wird näher auf die eigentlichen colorimetrischen Methoden eingegangen. Dabei werden Angaben über die Empfindlichkeit der Methoden sowie über die Beseitigung von störenden Ionen mitgeteilt, ferner die genaue Zusammensetzung der Reagenzien und Hinweise über die eigentliche Ausführung der Bestimmung. Sorgfältige Literaturangaben erleichtern das Aufsuchen der Originalarbeiten.

Die Darstellung ist klar, die Einteilung in jeder Hinsicht übersichtlich. Auf verhältnismäßig kleinem Raum ist eine große Zahl von Methoden mitgeteilt. Vor allem der erfahrene Chemiker wird daher das Buch mit Nutzen verwenden können.

Optik Carl Zeiss Jena VEB: *Wagners Tabellen zur Ermittlung des Prozentgehaltes wäßriger Lösungen chemisch reiner Substanzen mit Hilfe des Zeiss-Eintauch-Refraktometers, ausgerüstet mit dem nicht heizbaren Meßprisma I.* Dritte Auflage. 144 Seiten mit 4 Bildern und einer Interpolationstafel. Kommissionsverlag von Gustav Fischer, Jena 1951. Preis geb. DM 34.20.

Nach einem kurzen Hinweis auf die praktische Bedeutung des Eintauch-Refraktometers wird die Entstehung des Tabellenwerkes geschildert, das zunächst nur Tabellen für 17,5° C enthielt, während in die zweite Auflage Umrechnungstabellen für die Temperaturen von 10—30° C aufgenommen wurden[1]. Dabei wird die Benutzung der Tabellen eingehend erläutert. Schließlich werden neue Erfahrungen mit ausgewählten Substanzen mitgeteilt. Der Beitrag von Rothenfusser über die Refraktometrie der Milch wurde fortgelassen. Die Tabelle für Äthylalkohol von A. Beckel mit der dazu gehörigen Temperatur-Umrechnungstabelle wurde mit einigen Berechnungsbeispielen von K. Sennewald in die Neuauflage eingefügt. Insgesamt werden Tabellen für 76 Verbindungen mitgeteilt. Die Ausstattung ist vorzüglich. Die neue Auflage gehört in die Hand eines jeden Chemikers, der das Eintauch-Refraktometer benutzt.

Hans Fromherz und Alexander King: *Englische und deutsche chemische Fachausdrücke. Ein Leitfaden der Chemie in englischer und deutscher Sprache.* Zweite, neubearbeitete Auflage. XV, 361 Seiten. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße 1952. Preis DM 15.60.

In Form eines Leitfadens durch die Chemie, der sowohl in deutscher wie englischer Sprache geschrieben ist, soll die genaue Bedeutung deutscher und englischer Fachausdrücke vermittelt werden. Jeder neue Fachausdruck ist im Text durch Kursivschrift hervorgehoben, außerdem kann er in einem deutschen und in einem englischen Sachverzeichnis am Schluß des Buches aufgesucht werden, die auf die in Frage kommenden Seiten verweisen. So wird in bequemer Weise, die zugleich Fehler unmöglich macht, die Übersetzung von fast 5000 Fachausdrücken der Chemie vermittelt. Gegenüber der ersten Auflage wurden in der zweiten die Kapitel „Oberflächenchemie" und „Neuere Vorstellungen vom Aufbau der Materie" ganz neu geschrieben, ein Abschnitt über fraktionierte Destillation eingefügt. Schließlich wurden die Kapitel über Metallurgie, organische Chemie und Katalyse dem heutigen Stand der Forschung angepaßt. Den Leser dieser Zeitschrift wird es interessieren, daß sowohl ein Abschnitt über qualitative als auch ein Abschnitt quantitative Analyse in dem Buch enthalten ist. Infolge der geschickten Darstellung wird das Buch weite Verbreitung finden. A. Gehring.

Spektralanalyse. Einen *Beitrag zu den mikrochemischen Anreicherungsverfahren in der Spektralanalyse* liefern G. Gorbach und F. Pohl[2] dadurch, daß sie die klassischen Gruppenreagenzien in gasförmiger oder gelöster Form und die elektrochemischen Verfahren mit den modernen organischen Reagenzien vergleichen, die mit Spurenmetallen chloroformlösliche Innerkomplexverbindungen bilden. Durch ihre Verwendung läßt sich mit Hilfe eines Ausschüttelungsverfahrens eine vieltausendfache Empfindlichkeitssteigerung der Anreicherung erreichen. Besonders störend erweisen sich häufig größere Eisenmengen im Analysenmaterial, die nach dem Ammoniumbenzoat-Verfahren sowie durch Ätherextraktion abgetrennt werden können. Die Spurenmetalle werden dann mit Dithizon und Oxin extrahiert und können in der üblichen Weise nach Überführung auf Spektralkohlen spektrochemisch bestimmt werden.

[1] Vgl. diese Z. **77**, 451 (1929).

[2] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 486 (1951). Inst. f. biochem. Technologie u. Lebensmittelchem. d. Techn. Hochschule Graz.

Das in der vorstehend referierten Arbeit behandelte Problem liegt auch einer Untersuchung von F. Burríel-Martí und J. Ramirez-Muñoz[1] über *Methoden der vorhergehenden Anreicherung bei der spektrochemischen Bestimmung von Spurenelementen* zugrunde. Und zwar werden kleine Mengen von *Wismut* in Legierungen auf Bleibasis bestimmt. Hierfür wird Bi im p_H-Bereich 0,5—1,5 in Gegenwart von Blei und Cadmium mit Kupferron ausgefällt. Als Bezugselement für die Spektralanalyse wird Zink zugesetzt. Außerdem wird die Bestimmung von *Barium* behandelt, wobei dieses gleichzeitig mit Blei als Sulfat gefällt wird. Pb hat dabei die Aufgabe, das Bi bei der Fällung mitzureißen, und gleichzeitig dient es als Bezugselement. Die Auswertung erfolgt in der üblichen Weise über Eichkurven an Hand von Eichsubstanzen.

Auch R. L. Mitchell[2] bedient sich bei der *spektrographischen Bestimmung der Spurenelemente in Gesteinen, Mineralien und Böden* chemischer Anreicherungsverfahren auf der Grundlage von 8-Oxychinolin, Gerbsäure und Thionalid. Die Anregung erfolgt für K, Na und Ca im Lundegårdh-Brenner, für die übrigen Elemente nach dem Kathodenglimmschichtverfahren von Mannkopf. Als Bezugselement wird unter Variation der üblichen spektrochemischen Methoden Eisen, welches in den Analysenmaterialien immer vorhanden ist, verwendet. Daraus ergibt sich eine halbquantitative Analyse, bei der die Menge der Spurenelemente auf den Eisengehalt der Probe bezogen wird.

Über die Verwendung von eloxierten Aluminiumelektroden zur spektrochemischen Bestimmung kleinster Mengen von Thallium, Blei, Quecksilber und Zink berichten F. X. Mayer und L. Holik[3]. 6 mm starke Reinstaluminiumstäbe, kegelstumpfartig abgedreht, mit einer ebenen Stirnfläche von 3 mm Durchmesser werden 3 Std lang elektrolytisch eloxiert. Dadurch entsteht eine saugfähige Oberflächenschicht, auf die 0,005 ml der Analysenflüssigkeit aufgebracht werden. Die Anregung erfolgt durch Feussner-Funken mit den elektrischen Daten $C = 3000$ pF, $L = 0{,}8$ mH, $U_c = 8$ kV und Primärstromstärke $= 0{,}46$ Amp. Für die Auswertung werden die üblichen Verfahren verwendet. Eichlösungen der zu bestimmenden Elemente werden die Bezugslemente zugesetzt und folgende Linienpaare für die Auswertung benutzt: Tl 3775,72/Co 3845,47, Pb 2833,07/Cu 2824,37, Hg 2536,52/Cu 2492,15 und Zn 3345,47/Cd 3403,76. Die Fehler betragen bei einem Konzentrationsbereich von 10^{-7} bis $5 \cdot 10^{-6}$ g $\pm$ 7 bzw. $\pm 8\%$, bei Zn $\pm 16\%$. Das Verfahren wird angewandt zur Durchführung toxikologischer Analysen nach Zerstörung der organischen Substanz und Anreicherung der zu bestimmenden Elemente durch chemische Methoden.

Ein analytisches Schema zur *quantitativen spektrochemischen Analyse von silicatischen Gesteinen, Mineralien und ähnlichen Materialien* begründet L. H. Ahrens[4], indem er die Bestandteile der Analysensubstanzen nach ihrer Flüchtigkeit ordnet. Auf diese Weise entstehen 3 Gruppen von Elementen, die jede eine oder mehrere Bezugselemente zugeordnet erhalten. Der Verfasser beschränkt sich darauf, nur einige wenige Elemente exakt quantitativ zu bestimmen, während für die Mehrzahl ein halbquantitatives Analysenverfahren ausreicht.

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 495 (1951). Faculté des Sciences de Madrid et Conseil Supérieur de Recherche Scientifique.

[2] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien **36/37**, 1042 (1951). Macaulay Inst. for Soil Research, Aberdeen, Schottland.

[3] Spectrochim. Acta (Lond.) **4**, 218 (1950). Inst. f. gerichtl. Medizin der Univ. Wien, und Czeija, Nissl & Co., Ver. Telefon- u. Telegrafen-Fabriken A.G., Wien.

[4] Spectrochim. Acta (Lond.) **4**, 302 (1951). Cabot Spectrographic Laboratory, Department of Geology, Massachusetts Institute of Technology.

I. M. López de Azcona und L. J. Martin[1] untersuchen den *Einfluß der Anwesenheit von Zinn in Blei, und umgekehrt auf die spektrochemische Analyse des zinkreichen Systems Zink-Blei-Zinn.* Hierzu werden statistische Untersuchungen über die wechselseitige Beeinflussung der Elemente gemacht, die sowohl in Lösung wie auch als feste Metallelektroden untersucht werden. Der Effekt, im deutschen Schrifttum unter der Bezeichnung „Einfluß dritter Analysenpartner" bekannt, bewirkt einen scheinbaren Anstieg der Analysenwerte für Blei, bezogen auf Zink bei Anwesenheit von Zinn, der bis zu einer Konzentration von 6 Atom% Sn, bezogen auf Zn, geht. Umgekehrt zeigt sich ein entsprechender Verstärkungseinfluß von Pb auf die Sn-Bestimmung. Durch eine empirische Korrektur können die Fehler reduziert werden. Auf die Ursache des Effektes wird nicht eingegangen.

Eine empfindliche Methode für den spektralen Nachweis und die Bestimmung des Arsens durch Adsorption an Ferrihydroxyd wird von R. Pieruccini[2] angegeben. Sie beruht auf dem hohen Adsorptionsvermögen des Ferrihydroxyds für Arsen. Die Methode besteht darin, der zu prüfenden Lösung arsenfreies Eisenchlorid zuzusetzen, das Hydroxyd mit Ammoniak zu fällen, den Niederschlag in Salzsäure auszulösen, die Lösung einzuengen und spektrographisch zu untersuchen. Für die Anregung der Lösungen wird ein kondensierter Feussner-Funken mit C = 6000 pF und L = 0,08 mH bei 12 kV verwendet. Um das Spritzen der Lösung von der Gerlachschen Lösungselektrode zu vermeiden, brachte der Verfasser in ihrer Mitte eine poröse, längs und quer angebohrte Kohleelektrode an, in die Flüssigkeit infolge von Capillarkräften emporsteigt. Dadurch kann die Entladung fixiert und das Spritzen vermindert werden. Einige restliche Spritzer werden durch einen kräftigen Luftstrom aus dem Lichtweg herausgeblasen. Für die quantitative Bestimmung werden die As-Linien 2288,1 und 2349,8 Å und zum Vergleich die Fe-Linien 2287,25, 2290,54, 2294,61, 2297,79, 2309,00 und 2320,36 Å verwendet. Die hohe Empfindlichkeit des Verfahrens ergibt sich aus der Angabe, daß in 24 l Ausgangslösung noch 0,1 mg Arsen bestimmt werden kann, so daß es auch möglich ist, Reagenzien bis an die Grenzen der spektrographischen Empfindlichkeit auf Arsen zu prüfen. J. van Calker.

Zur Bestimmung von Silicium in Uranylnitratlösungen bewährt sich nach F. T. Birks[3] besser als die Träger-Destillations-Methode eine Spektralanalyse nach direkter Verbrennung und Verwendung von U selbst als innerem Bezugselement. Zur Bereitung der Bezugssubstanz U_3O_8 dient ein Auszug einer starken Urannitrat-Lösung in Äther und Glühen des Rückstandes zu U_3O_8; dieses mit SiO_2 in Mischungen von 0,5 bis 0,001% Si verrieben ergibt die Bezugsproben zur Aufstellung einer Eichkurve. Bei der Spektralaufnahme werden Graphitelektroden verwendet, die zunächst mit einem Fettfilm überzogen werden, um ein tiefes Eindringen der Lösung in Poren zu verhindern; 0,02 ml der zu untersuchenden Lösungen mit einem Gehalt von etwa 6 mg U_3O_8 werden aufgebracht, die Lösung wird durch Erwärmen verdampft und der Rückstand mit dem Bunsenbrenner bis zur Bildung von U_3O_8 erhitzt. Mit Gleichstrom von 10 A (Probe als Anode) wird 30 sec belichtet, nach welcher Zeit Si vollständig verdampft ist. Die Aufnahme wurde ausgeführt mit einem Gitter-Spektrographen; die Meßlinien waren U 2519,0 und Si 2516,1 Å.

R. Poetzelberger.

---

[1] Spectrochim. Acta (Lond.) 4, 265 (1951). Sección de Espectroquimica del Inst. de Quím. Fís. „Antonio de Rocasolano", Madrid.

[2] Spectrochim. Acta (Lond.) 4, 189 (1950). Mineralog. Inst. d. Univ. Florenz.

[3] Analytic. Chemistry **23**, 793 (1951). Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Didcot, Berkshire, England.

Mit der *spektrographischen Analyse von Uran in Uranerzen* befaßt sich A. Strasheim[1]. Diese behält auch ihre Berechtigung neben den Zählrohrverfahren bei Anwesenheit störender radioaktiver Materialien und auch neben der gegen radioaktive Verunreinigungen zu empfindlichen Fluorescenzmethode. Für die Spektralanalyse verwendet der Verfasser 3 verschiedene Verfahren: 1. Die Probe wird in Mischung mit 90% Graphit mit einer oberen Gegenelektrode aus Kohle in einem Gleichstromdauerbogen von 15 Amp. verdampft. 2. Das Uran wird nach Veraschung der organischen Substanz chemisch extrahiert und insbesondere vom Calcium abgetrennt und dann in der positiven Säule des Gleichstromdauerbogens bei 15 Amp. verdampft. 3. behandelt der Verfasser sehr eingehend die Möglichkeiten der Empfindlichkeitssteigerung durch Zusatz von Substanzen wie SnO, CdO, BiOCl und anderen. Nach seinen Versuchen bewährt sich am besten ein Zusatz von $PbCl_2$; als Bezugselemente dienen La, V oder auch Fe.

Geochemische Fragen veranlaßten R. Pieruccini[2] zu einer Untersuchung *über die Bestimmung spektrographischer Spuren von Nickel und Kobalt nach Extraktion mit Eisensulfid*. Es ergibt sich die Möglichkeit, Spuren von Nickel und Kobalt zusammen mit Eisen als Sulfide zu fällen. Der Niederschlag wird gelöst, und mit dieser Lösung werden reine Kohleelektroden beschickt. Nach dem Eintrocknen wird das Spektrum im Gleichstromdauerbogen von 180 Volt, 5 Amp. angeregt. Zur quantitativen Bestimmung werden die Analysenlinien Co 3044,0 Å und Ni 3042,6 Å zusammen mit verschiedenen Eisenbezugslinien verwendet. Die Auswertung der Spektren erfolgt in der üblichen Weise. Das Verfahren wird auch durch verhältnismäßig große Mengen von Calcium nicht gestört. J. van Calker.

Die Verwendung von *Platin-Rhodium-Legierungen* für Katalysatoren, Thermoelemente u. a. macht eine Kontrollmöglichkeit auf Reinheit, insbesondere von Pt-Schädlingen und Katalysatorgiften, notwendig. Die Spektralanalyse erfüllt diese Aufgabe bei Verwendung geeigneter Nachweislinien gut. Bei der Analyse mit dem Quarzspektrographen Q 24 haben sich nach W. Koehler[3] als ungestörte empfindlichste Nachweislinien der schädlichen Elemente erwiesen: Ag 3382,9, As 2349,8, Au 2675,9, P 2553,3, Pb 2802,0 und 2833,07, Sb 2311,5, Si 2881,58, Sn 2839, 99, Zn 3345,02.

Diese Wellenlängen sind der Tabelle von Harrison entnommen. Zur Lichtanregung dienten der Feussner-Funke sowie auch der Pfeilsticker-Wechselstrom-Abreißbogen. Im letzteren sind P und As bis 0,005% nachweisbar; für den Nachweis von P darf kein Eisen vorhanden sein. S kann mit dem beschriebenen Verfahren nicht nachgewiesen werden. Eine Tabelle enthält neben obigen Linien noch andere mit Überlagerung sowie von den ersteren getrennte Nachbarlinien.

R. Poetzelberger.

Vergleichende Untersuchungen über verschiedene Anregungsbedingungen zur quantitativen Spektralanalyse von Schlacken führen J. Gillis und J. Eeckhout[4] mit Gleichstrombögen, Feussner-Funken und „Multisource ARL" aus. Hierbei werden die Linien der Metalle mit Si-Linien verglichen und jeweils das Verhältnis

---

[1] Spectrochim. Acta (Lond.) **4**, 200 (1950). Nat. Physical Lab., Council for Scientif. and Ind. Res., Pretoria.

[2] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 522 (1951). Istituto di Mineralogia della Università, Firenze. Centro di Studi per la Geochimica del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

[3] Spectrochim. Acta (Lond.) **4**, 229 (1950). Spektrochem. Lab., Degussa-Siebert, Hanau a. M.

[4] Spectrochim. Acta (Lond.) **4**, 284 (1951). Univers. Gent, Belgien.

M_2O/SiO_2 betrachtet. Das Analysenmaterial wird pulverisiert und mit Graphitpulver, CuO und Ammoniumchlorid bzw. Graphit und Lithiumcarbonat gemischt in Graphitelektroden eingepreßt. Bei den Versuchen werden die Elektrodenformen und die Anregungsbedingungen in weiten Grenzen variiert. Die Verfasser können für jede Anregungsart die besten Arbeitsbedingungen festlegen und vergleichen die Meßergebnisse mit denen chemischer Analysenmethoden. Besonders bei den Elementen, die sich chemisch nur schwer quantitativ bestimmen lassen, zeigen sich die spektralanalytischen Verfahren überlegen. Interessant sind die Untersuchungen über die gegenseitige Beeinflussung der Analysenbestandteile, die sich bei FEUSSNER-Funken und Lichtbögen einigermaßen systematisch fassen lassen. Auch bei „Multisource-ARL" werden gegenseitige Einwirkungen der Analysenpartner beobachtet, doch ist hier eine Gesetzmäßigkeit nicht festzustellen. Allgemein werden die besten Ergebnisse mit dem FEUSSNER-Funkenerzeuger erzielt.

M. VAN DOORSELAER[1] beschreibt *eine Mikromethode zur quantitativen Analyse von archeologischen Bronzen auf spektrographischem Wege*. 4 mg der Bronze werden hierzu in Königswasser gelöst und 0,02 ml der Lösung an reinen Graphit- oder Kohleelektroden adsorbiert. Der Verfasser trennt dann die Analyse in zwei Aufgaben; die Hauptelemente, wie Cu, Sn und Pb, werden im kondensierten FEUSSNER-Funken auf Kohleelektroden bei C = 3000 cm und L = 800000 cm bestimmt. Für die Spurenelemente, wie As, Sb, Ni, Ag, wird dagegen der selbstzündende Abreißbogen nach PFEILSTICKER unter Verwendung von Graphit-Elektroden benützt. Die Auswertung der Spektrogramme erfolgt über synthetisierte Eichsubstanzen nach den üblichen Verfahren.

Verunreinigungen in Katalysatorenmaterial untersuchen D. D. HARMON und R. C. RUSSEL[2] nach spektroskopischen Verfahren. Das Analysenmaterial besteht im wesentlichen aus Silicat. Deshalb kann auch Silicium als Bezugselement verwendet werden. Die Substanzen werden mit Graphitpulver vermengt und bei 500° C während 2 Std zu Elektroden gepreßt und brikettiert. In gleicher Weise wie das Analysenmaterial werden auch Standardproben synthetisch hergestellt. Diesen werden die zu bestimmenden Elemente Fe, V, Ni und Na sowie in einzelnen Fällen als weiteres Bezugselement Li zugesetzt. Die Proben werden im kondensierten Hochspannungswechselstromfunken angeregt. Die Auswertung erfolgt in der üblichen Weise über Eichkurven, wobei ein graphisches Rechenverfahren angewandt wird. Die Fehlergrenze beträgt für Fe 1,5%, für V 7,4%, für Ni 9,1% und für Na 7,4%.

Die spektrographische Bestimmung von Stickstoff in einigen organischen Stickstoffverbindungen behandeln L. D. FREDERICKSON JR. und L. SMITH[3]. Zunächst wird ein Entladungsgefäß beschrieben, in dem die Substanzen in Kohlensäureatmosphäre verfunkt werden. Das Gefäß besteht aus Boratglas. Die Halter für die im allgemeinen verwendeten Graphitelektroden sind mit Hilfe von Korkstopfen eingesetzt. Zur Anregung dient eine thyratrongesteuerte Entladung von 1500 V mit einer Kapazität von 2 mF. Die organischen Stickstoffverbindungen werden zur Eichung des Verfahrens in abgestuften Mengen von Äthylalkohol gelöst, und von diesen Lösungen werden dann auf jeder Elektrode 0,02 ml, zusammen also 0,04 ml

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 513 (1951). Lab. de Chimie Analytique de l'Université de Gand.

[2] Analytic Chemistry **23**, 125 (1951). Gulf Research & Development Co. Pittsburg, Pa.

[3] Analytic. Chemistry **23**, 742 (1951). The State University of Iowa, Iowa City, Iowa.

eingedampft und in der Entladung zum Leuchten gebracht. Man erkennt dann in den mit einem Gitterspektrographen aufgenommenen Spektren die Cyanbanden, die einen systematischen Intensitätsabfall mit der Stickstoffkonzentration zeigen. Als Bezugselement dient Calcium, dessen Linie bei 4226,7 Å mit dem CN-Bandenkopf bei 3883,5 Å mit Hilfe eines Densitometers verglichen wird. Die Verfasser können dann in der üblichen Weise Eichkurven aufstellen, an Hand deren Aufnahmen die Analysenmaterialien ausgewertet werden. Die Stickstoffbestimmung kann mit einer Genauigkeit von 2% durchgeführt werden.

Über neue Ergebnisse mit seinem Verfahren zu *Mikrobestimmung von Halogenen, Schwefel und Selen auf spektrochemischem Wege* berichtet A. Gatterer[1]. Das Verfahren beruht darauf, daß das Analysenmaterial im Vakuum einer elektrodenlosen Hochfrequenzentladung ausgesetzt wird. Hierbei verdampfen die sonst spektroskopisch schwer erfaßbaren Elemente und insbesondere Halogene sowie Schwefel, Selen, Arsen werden stark angeregt. Die Auswertung der Spektren kann dann nach einem der üblichen Verfahren der spektrochemischen Analyse erfolgen. Der Verfasser gibt eine Reihe von homologen Linienpaaren für Br, J und S in Cl an. Der qualitative Nachweis gelingt unter günstigen Bedingungen bis etwa 0,001%. Die quantitativ mit einer Genauigkeit von 5—10% erfaßbare Grenzkonzentration liegt bei 0,1—0,033%. J. van Calker.

Bei der Besprechung der Grenzen der Absorptionsspektralanalyse setzt sich A. Luszczak[2] eingehend mit der Streuung der errechneten Resultate für die Konzentration eines Stoffes auseinander. Diese ergibt sich aus den verschiedenen Fehlern der einzelnen Schritte des Verfahrens, die nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz in die Genauigkeit des Endresultates eingehen. Bei der Ausarbeitung neuer Bestimmungsmethoden muß daher das Gewicht der Einzelschritte genau berücksichtigt und so die zu erwartende Fehlerstreuung mit Hilfe der Fehler- und Ausgleichsrechnung ermittelt werden. J. van Calker.

Die Bestimmung von isotopischem Stickstoff N^{15} und Kohlenstoff C^{13} mit Hilfe eines Mikrowellenspektrographen beschreiben A. L. Southern, H. W. Morgan, G. W. Keilholtz and William V. Smith[3]. Die Bestimmung geschieht als $N^{15}H_3$ bzw. $Cl^{35}C^{13}N$. Schwingungsquelle ist ein 2 K 33-Klystron, das im Bereich von 22000 bis 25000 MHz arbeitet. Die Stark-Zelle ist rund 3 m lang, aus silberplattiertem Messing. Zum Empfang und zur Gleichrichtung dient ein 1 N 26-Kristalldetektor. Die Stark-Zelle ist ausheizbar.

Für Ammoniak wurden die Analysenlinien $N^{15}H_3$ 3,3 (22 789,41 MHz) und $N^{14}H_3$ 6,5 (22 732,43 MHz) verwendet. Diese Wahl hat den Vorteil, daß eine starke N^{15} mit einer schwachen N^{14}-Linie verglichen werden kann. Es ist möglich, durch Vergleich der Linien, in Verbindung mit dem theoretischen Verhältnis in normalem Ammoniak, die isotopische Zusammensetzung zu ermitteln. Der Gebrauch des Starkeffektes erlaubt aber auch die Messung von der Höhe der Hauptlinie zur Höhe der Starkkomponente. Dadurch fällt die Messung der Nullinie fort, doch eine Eichkurve ist in diesem Falle nicht zu umgehen. Ammoniak besitzt einen Starkeffekt 2. Ordnung von etwa

$$\triangle \text{MHz} = 4{,}5 \left(\frac{\text{MK}}{\text{J (J + 1)}} \right)^2 \cdot \text{E}^2,$$

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 476 (1951). Astrophysikalisches Labor. der Vatikanischen Sternwarte, Rom.

[2] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 532 (1951).

[3] Analytic. Chemistry **23**, 1000 (1951). Oak Ridge National Laboratory, Y-12 Aera, Oak Rigde, Tenn.

wobei E in elektrostatischen Einheiten gegeben und parallel zum Hochfrequenzfeld gerichtet ist, so daß nur Übergänge entsprechend $\triangle M = 0$ beobachtet werden. M ist die magnetische Quantenzahl von M = 0 bis M = J. Ein typisches Feld von 600 V/cm (2 EsE) spaltet so die 3,3-Linie in 4 Komponenten, die um 0, 1, 4,5 und 10 MHz gegen die Ausgangslinie verschoben sind. Bei Drucken um 0,1 Torr in der Starkzelle ist die Aufspaltung nur teilweise aufgelöst. Die Aufbereitung der Proben zu Ammoniak erfolgte entweder durch Calciumhydroxyd oder durch die KJELDAHL-Methode.

Das Spektrum von Chlorcyan liegt etwa in dem gleichen Bereich wie das des Ammoniaks. Der Übergang J = 1→2 liegt für $Cl^{35}C^{12}N^{14}$ bei 23759 MHz und für $Cl^{35}C^{13}N^{14}$ bei 23883 MHz und wurde deshalb zur Bestimmung des isotopischen Kohlenstoffs herangezogen. Die Kohlenstoff-Isotopenlinien sind durch die Quadrupolmomente von Cl^{35} und N^{14} in einige 22 Linien gespalten und bedecken einen Bereich von 40 MHz. Bei 0,1 Torr und 750 V/cm Starkspannung sind nur noch eine starke und zwei schwache Linien erkennbar, die letzteren werden durch die Starkkomponente der Hauptlinie verdeckt. Die Entfernung der isotopischen Linien beträgt 124 MHz, was sehr günstig ist. Auch hier wurde von der Höhe der Hauptlinie zur Höhe der Starkkomponente gemessen. Eine Eichkurve ist daher auch hier erforderlich. Eine Analyse kann in 50 min ausgeführt werden und schließt 10 Bestimmungen ein. Die Proben wurden aus KCN durch Fällung als AgCN und Umsetzung mit Chlor zu ClCN hergestellt. Überschüssiges Chlor wurde mit amalgamierten Kupferspänen entfernt. Die Proben wurden über Natriumpyrophosphat aufbewahrt, welches die Polymerisation, die in Gegenwart von Wasser auftritt, verhindert.

Die größten Abweichungen der Analysenwerte betrugen bei Stickstoff — 0,09 bis + 0,08%, bei Kohlenstoff — 0,06 bis + 0,10%. J. RASCH.

Radiometrische Analyse. F. P. W. WINTERINGHAM[1] gibt eine Übersicht und eine Beschreibung der radiometrischen Meßmethode. Die Empfindlichkeit, Genauigkeit und Handhabung der Messung der Isotope Tritium (^3H) und ^{14}C und ^{82}Br wird diskutiert. Besondere Sorgfalt ist auf die Herstellung der Präparate zu verwenden, zufolge der weichen β-Strahlung der beiden ersten Isotope. Tritium wird gewöhnlich mit Methan als Trägergas im Gaszählrohr gemessen. Die Dosierung und Mischung des Gases erfordert einen ziemlichen Geräteaufwand, jedoch ist die Empfindlichkeit der Messung sehr hoch. Für das Isotop ^{14}C wird die Messung im aufklappbaren Durchströmungs-Zählrohr, sog. flow-counter, beschrieben. Gegenüber dem Fenster-Zählrohr hat diese Art der Messung etwa die dreifache Empfindlichkeit, was für sehr schwache Aktivitäten sehr wichtig sein kann. Das Strömungs-Zählrohr wird bei atmosphärischem Druck mit einer Gasmischung von Helium + Alkoholdampf (bei 0° C gesättigt) betrieben. — ^{82}Br kann im Flüssigkeitszählrohr oder unter dem Fensterzählrohr gemessen werden. Unter dem Fensterzählrohr ist die Zählrate gegenüber dem Flüssigkeitszählrohr um den Faktor 50 erhöht. An Hand einer Kurve wird die theoretisch zu erwartende und die experimentelle β-Selbstabsorption der 3 Isotope aufgezeigt.

Über die absolute Radiokohlenstoffmessung mit dem Gaszählrohr berichtet M. L. EIDINOFF[2]. Die absolute Bestimmung der spez. Aktivität (d. h. Anzahl der zerfallenden Atome pro min und Gramm Element) des Radiokohlenstoffs ^{14}C in der festen Substanz birgt viele experimentelle Schwierigkeiten. Eine Messung im Gaszählrohr

[1] Analyst (Lond.) **76**, 362 (1951). Pest Infestation Laboratory, London Road, Slough, Bucks.

[2] Analytic. Chemistry **23**, 632 (1951). Queens College, Flushing, N. Y. u. Sloane-Kettering-Institute for Cancer Research, New York, N. Y.

dagegen erhöht die Nachweisempfindlichkeit nahezu auf 100%[1] und umgeht die Schwierigkeiten, die sich durch Geometrie, Rückstreuung und Eigenstreuung der Substanz ergeben. Der Verfasser untersucht eingehend an einem Gaszählrohr (Graphit-Silber-Kathode) mit Hilfe eines über dem Zähldraht verschiebbaren Glascylinders die Ansprechempfindlichkeit des Zählrohres und der Zählrohrenden. Die spez. Aktivität läßt sich bei Berücksichtigung von Druck, Temperatur und Zählzone als Funktion der Stellung des Cylinders bestimmen. Im GEIGER-Bereich wird bei verschiedenen Drucken der Gasmischung $CO_2 + CS_2$ der Wirkungsgrad des Zählrohres untersucht und es zeigt sich, daß dieser Mittelteil weitgehend unabhängig vom Durchmesser des Zählrohres ist. Durch Vergleichsmessung mit Argon-Alkohol gefüllten Zählrohren und mit einem von außen wirkenden β-Strahler wird gezeigt, daß die Zählung im höheren Proportionalbereich und im GEIGER-MÜLLER-Bereich gleich ist. Die Experimente beweisen, daß im Gaszählrohr praktisch jedes zerfallende ^{14}C-Atom gezählt wird und daß der zählwirksame Raum durch die Länge des Kathoden-Zylinders gegeben ist. Die Untersuchung liefert den Beweis, daß ^{14}C-Proben mit größter Genauigkeit im Gaszählrohr zu bestimmen sind.

H. N. WILSON, D. S. LEES und W. BROOMFIELD[2] beschreiben eine Methode, um den *Kalium-Gehalt in Düngesalzen mit dem Zählrohr* zu bestimmen. Da das natürlich-radioaktive ^{40}K-Isotop nur eine schwache Aktivität besitzt, ist die Zählrohrmessung auf größere Kalium-Gehalte und größere Substanzmengen beschränkt. Im Gegensatz zu anderen Autoren, die mit großen Flüssigkeitszählrohren arbeiten, wird hier ein Glockenzählrohr mit großer Grundfläche (2 inch Durchmesser, 0,0025 inch Fensterdicke) verwendet. Der Nulleffekt liegt um 35 T/M. Die Salze werden in „unendlich dicker" Schicht gemessen, vorher gesiebt und getrocknet. Um den statistischen Fehler auf ca. 1% herabzudrücken, wird eine Probe von ca. 10% K_2O etwa 2 Std lang gemessen. Allerdings leidet die Bestimmung durch unkontrollierbare Anwesenheit von anderen Radioelementen in Düngesalzen (insbesondere die aus marokkanischen Mineralsalzen hergestellten Phosphate enthalten eine hohe natürliche Aktivität). Die in einer Tabelle angeführten Ergebnisse der radioaktiven Bestimmungen zeigen gute Übereinstimmung mit der chemischen Analyse.

Zur quantitativen Analyse kaliumhaltiger Salze und Lösungen auf Grund ihrer natürlichen Radioaktivität untersuchen auch O. GÜBELI und K. STAMMBACH[3] die Brauchbarkeit der Zählrohrmeßmethode. Die Verfasser kommen nach eingehender experimenteller Prüfung zu dem Schluß, daß die analytische Bestimmung auf Grund der natürlichen β-, γ-Strahlung des ^{40}K-Isotopes mit großer Genauigkeit möglich ist. Allerdings ist dafür Sorge zu tragen, daß eine vorangehende analytische Abtrennung eventuell anwesende Glieder der natürlichen radioaktiven Zerfallsreihe, speziell Uran und Thorium, entfernt. Diese Abtrennung ist jedoch leicht und schnell durchführbar.

Mit einem 2 mg/cm² Fensterzählrohr werden feste, gepulverte Substanzproben untersucht. Es stellt sich heraus, daß der Vermahlungsgrad (Korngröße) von großem Einfluß auf die Reproduzierbarkeit der Messungen ist. Dagegen sind die Werte unabhängig von Beimischungen leichter und schwerer Fremdelemente. Für kleine Ansätze wird zur Schichtdicke von 90 mg/cm² übergegangen. (Gewöhnlich werden die Messungen im Gebiet „unendlich dicker Schicht", d. h. bei etwa 600 mg/cm²

[1] Siehe auch M. L. EIDINOFF, Analytic. Chemistry **22**, 529 (1950); vgl. diese Z. **134**, 127 (1951).

[2] Analyst (Lond.) **76**, 355 (1951). Physical Chemistry Group, Research Department, I. C. I., Billingham Division.

[3] Helvet. chim. Acta **34**, 1245 (1951). Techn. Hochschule Zürich.

durchgeführt.) Hierbei sinkt die Impulszahl auf etwa 65% herab, obwohl die Sättigung der Schicht noch etwa 80% ausmacht. Mit einem Flüssigkeitszählrohr (Eintauchzählrohr) werden sodann die Bestimmungsmöglichkeiten aus der Lösung geprüft. Das Flüssigkeitszählrohr bietet große Vorteile gegenüber dem Glockenzählrohr. Bei konstanter Flüssigkeits-Schichtdicke und konstanter Dichte der Lösung besteht lineare Abhängigkeit zwischen c (Konzentration) und der Teilchenzahl.

Die Auswertung der Messungen (Abhängigkeit von der Dichte der Lösung) und die ausführliche Fehlerrechnung zeigen, daß bei einer Meßdauer von 5 Std mit der Anordnung noch 0,05 n Kalium-Lösung in einem Volumen von 21 ml auf 5% genau bestimmt werden können.

Die quantitative Bestimmug von Rubidium- und Rubidium-Kalium-Salzen gründen O. Gübeli und K. Stammbach[1] auf die β-Aktivitätsmessung. Rubidium besitzt wie auch Kalium eine schwache natürliche Radioaktivität. Das ^{87}Rb geht unter Aussendung eines β-Teilchens in das ^{87}Sr-Isotop über. Eine γ-Strahlung wird hier nicht beobachtet. Wenn auch die β-Strahlung des Rubidiums gegenüber der β-Strahlung des Kaliums etwa um den Faktor 16 stärker ist, so ist sie doch bedeutend weniger durchdringend. Da eine zuverlässige K-Rb-Bestimmung auf analytisch-chemischem Wege nicht einfach ist, haben sich die Verfasser die Aufgabe gestellt, die Analyse mit Hilfe einer Strahlungsmessung durchzuführen. Es wird die bereits beschriebene Meßanordnung[2] mit Glockenzählrohr (2 mg/cm^2 Glimmerfolie) verwendet. Aus den Sättigungskurven ergibt sich, daß bei einer Schichtdicke von 90 mg/cm^2 etwa 95% Sättigung vorliegt. Wird bei dieser Schichtdicke gemessen, so stören Fremdsubstanzen, auch wenn sie ein höheres Atomgewicht haben, nicht sonderlich. Es ist aber auf eine *äußerst feine* Pulverisierung der Präparate zu achten. Die Methode besteht darin, daß man bei einer Messung eines Gemisches der Salze die weichere β-Strahlung vom Rb durch Einschalten von Al-Folien weitgehend herausfiltert. Die Intensitätsgerade einer K-Rb-Mischung (von 0—100%) ist sehr flach, optimal steil wird sie nach dem Einschalten eines Al-Filters von 50 μAl. Aus diesen Geraden lassen sich die spezifischen Aktivitäten rechnerisch leicht ermitteln, d. h. damit ist der %-Gehalt der Probe an beiden Elementen bestimmt. Es wird darauf hingewiesen, daß die indirekte Analyse nur an Mischungen ähnlicher Mengen von K und Rb vorgenommen werden sollte. Auch wird empfohlen, Fremdkationen (mit Ausnahme der Alkalien) vorher abzutrennen. Wird bei einer Schichtdicke von 90 mg Substanzmenge gearbeitet, so können Rb und K je auf 0,5% genau bestimmt werden.

In der Radio-Aktivierungs-Analyse wird eine Substanzprobe mit energetischen Teilchen, wie Neutronen, Deuteronen usw. bombardiert, und es wird die induzierte Radioaktivität am Zählrohr gemessen und analysiert. Bei Substanzmischungen mit mehreren Komponenten ist dieses Verfahren der Kurvenanalyse unter Umständen sehr schwierig. Die chemische Abtrennung einer Komponente unter Zugabe von inaktivem Trägerelement kann die Schwierigkeiten teilweise überwinden, damit wächst aber auch der Aufwand an chemisch-analytischer Arbeit. Die analytische Trennung kann jedoch durch ein mögliches Mitreißen von anderen radioaktiven Atomen und durch radioaktive Verseuchung sehr behindert werden.

F. P. W. Winteringham[3] bestimmt nun den *Bromgehalt* einer im Pile mit Neutronen aktivierten Substanzprobe, indem er die geringe Menge der Radio-Br-Ionen

[1] Helvet. chim. Acta **34**, 1253 (1951). Techn. Hochschule Zürich.

[2] O. Gübeli, K. Stammbach: Helvet. chim. Acta **34**, 1245 (1951); vgl. das vorstehende Referat.

[3] Analyst (Lond.) **75**, 627 (1950). Pest Infestation Laboratory, Slough, Bucks.

mit organisch gebundenem Brom, d. h. einer bekannten Menge Methylbromid, austauschen läßt. Die Austauschgeschwindigkeit von Brom zwischen Br^- und $BrCH_3$ ist bei 100° C groß, so daß in kurzer Zeit (ca. 1 Std) das Gleichgewicht eingestellt ist. Da $BrCH_3$ ein Gas ist, läßt es sich leicht von der Substanz abtrennen. Die gemessene Radioaktivität von $BrCH_3$ ist ein Maß für die vorhandene Menge an Bromid.

Mit dieser Methode wurde beispielsweise der Br-Gehalt von Tabakblättern bestimmt. Das Verfahren scheint schnell, spezifisch und empfindlich genug zu sein, vorausgesetzt, daß ein Neutronenfluß von $5 \cdot 10^{11}$ Neutronen pro sec/cm² zur Verfügung steht. 10^{-8} g Br lassen sich in Gegenwart aller anderen Halogene mit einem Fehler von wenigen Prozent bestimmen. Die Methode könnte eventuell auch auf die Bestimmung von Chlor und von Jod ausgedehnt werden, nur erschwert hier die kurze Halbwertszeit der entsprechenden Radio-Isotope die Durchführung.

Die Verwendung der radioaktiven Indicatoren zum Studium der Metalle und metallurgischer Prozesse erläutert A. Kohn[1] an Hand zahlreicher Beispiele. Unter anderem werden behandelt die Anwendung zur Messung der Selbstdiffusions-Koeffizienten von α-Eisen und γ-Eisen, zur Untersuchung der Verteilung von Ca im flüssigen Stahl und im Futter-Gestein, zur Untersuchung über die Herkunft des Schwefels im Koks, zur Messung der Windgeschwindigkeit im Winderhitzer, zur Bestimmung des Tantals in Ferroniobium. Weiterhin widmet der Verfasser den physikalischen Grundlagen der Radioaktivität und der Meßtechnik einige Seiten. Tabellen geben die für metallurgische Untersuchungen in Frage kommenden Radioisotopen an. Als ganz besonders wichtig erweist sich heute die autoradiographische Untersuchung von Metallproben zum Studium der Verteilung von Verunreinigungen und Segregationen. Metallproben werden im Pile mit Neutronen aktiviert und autoradiographiert. Ausführlich wird die Herstellung von Probestücken und die Auswahl von Photoemulsionen behandelt. In einer Stahlprobe werden durch Neutronen Mn, As, P, Fe aktiviert. C, S und Si werden dagegen nur schwach radioaktiv. Nach Maßgabe der Halbwertszeiten und Neutronenwirkungsquerschnitte kann man die Aktivierung so leiten, daß u. U. nur ein Element in der Probe, beispielsweise Mangan oder Phosphor, radiographierbar ist. Eine Gegenüberstellung von Ätzbildern und Radiographien läßt die Art der Ausscheidung einer Metallkomponente deutlich werden. Man erkennt, daß die Arsenverteilung für die Korrosion eines Metalles von grundlegender Bedeutung ist. Wird zu einer Stahlschmelze Radioschwefel ^{35}S zugesetzt (S-Gehalt 0,15%), so zeigt die Radiographie die Konzentrierung des Schwefels an den Korngrenzen. Die Ätzung ergibt ein ähnliches Bild. Die Untersuchung einer Stahlprobe mit 1% Phosphor zeigt die ungleiche Verteilung des Phosphors im Metall, d. h. die Existenz von Perlit-Körnern, die durch ein Geflecht einer phosphorhaltigen Verbindung getrennt sind. Die Radioaktivität gibt der Metallurgie eine große Bereicherung in den bisherigen Untersuchungsmethoden.

Für die Bestimmung von Spuren radioaktiven Materials in Abwässern geben P. R. Fields und G. L. Pyle[2] allgemeine Richtlinien. Die für das α-strahlende U und für das β-strahlende ^{131}J in einem verseuchten Wasser noch eben erlaubte Menge gibt der Verfasser zu 10^{-7} μC pro ml an. Die Bestimmungen werden so durchgeführt, daß man 25 ml der U-haltigen Lösung eindampft und die Aktivität unter dem α-Zählrohr mißt. Es wird eine Aktivität von 2,5 T/min gemessen. Zur Bestimmung des entsprechenden ^{131}J-Gehaltes muß eine größere Menge Lösung (ca. 1 l) zur Trockne gedampft werden, der Rückstand wird unter dem Glockenzählrohr gemessen. Von großer Bedeutung für die Aktivitätsmessung ist in jedem

[1] Rev. Métall. **48**, 219 (1951).

[2] Analytic. Chemistry **23**, 1004 (1951). Argonne National Laboratory, Chicago, Ill.

Fall die Berücksichtigung der Selbstabsorption und die Rückstreuung. Für die chemische analytische Bestimmung des Urans wird die fluoro-photometrische Bestimmung verwendet. Diese Methode ist der α-Strahlenmessung um mehrere Zehnerpotenzen an Empfindlichkeit überlegen (1 mg U sendet nur etwa 700 α-Teilchen pro min aus). Für eine radiometrische Bestimmung des Urans ist bei kleinen Konzentrationsgehalten eine Anreicherung des Urans etwa durch $Fe(OH)_3$-Fällung und Ätherextraktion unerläßlich. Während der ^{131}J-Bestimmung darf nicht übersehen werden, daß dieses Element unter Umständen in verschiedenen Wertigkeitsstufen vorliegen kann. ^{131}J wird schließlich mit einigen mg Träger nach der Reduktion als AgJ niedergeschlagen. Die Identität der Strahlung wird durch Halbwertszeit-Messung und durch die Aufnahme der Absorptionskurven sichergestellt. Bevor es möglich ist, die wahre Aktivität einer Probe aus der Zählrohrmessung anzugeben, müssen noch einige Faktoren in Rechnung gestellt werden. Das ist besonders der effektive Geometriefaktor des Zählrohres, der Betrag der Rückstreuung u. a. m.

Isotopen-Verdünnungsanalyse. *Die Bestimmung der 4-Chloro-2-methylphenoxy-Essigsäure* durch Isotopen-Verdünnungsanalyse hat nach P. Sørensen[1] gegenüber anderen Bestimmungsmethoden den Vorteil, unabhängig von störenden Begleitsubstanzen zu sein. Bei dieser Methode wird die spezifische Aktivität, d. h. die Aktivität pro Gramm Substanz eines reinen Standard-Präparates, mit der spez. Aktivität eines isolierten, aber verdünnten Präparates verglichen. Die Synthese der Substanz, die mit ^{36}Cl, HZ $= 2 \cdot 10^6$ a (β-Strahlen von 0,66 Mev) indiziert ist, wird beschrieben. Aus dem Reaktionsgemisch wird die Verbindung als Anilid gefällt und an Hand der Schmelzpunkte kontrolliert. Gegenwärtig ist außerdem 6-chloro-2-methylphenoxy-essigsäure und 4,6-Dichloro-2-methylphenoxy-essigsäure und 2-methylphenoxy-essigsäure. Die radiometrische Messung wurde mittels Glockenzählrohr durchgeführt. 50 mg Pulverproben wurden in kleinen Aluminiumschälchen gemessen. Der Fehler der Bestimmung ist etwa 1%.

Die Herstellung des Penicillin für den klinischen Gebrauch macht es notwendig, das *Penicillin G in der Nährlösung neben den anderen Penicillinen* zu bestimmen. Die bekannten Bestimmungen durch Wägung des N-äthylpiperidinium-Salzes, durch Ultraviolett-Spektroskopie oder durch infrarote Absorptionsmessung haben beschränkte Anwendung. Die von J. T. Craig, J. B. Tindall und M. Senkus[2] beschriebene Methode ist eine *Isotopen-Verdünnungsanalyse* mit dem stabilen ^{13}C-Isotop als Indicator. Gekennzeichnetes Penicillin wird durch Zugabe zu der Kultur, d. h. Fermentation mit gekennzeichnetem Phenylacetamid, gewonnen. Das kristallisierte K-Benzylpenicillinat wird mit kleinen Abwandlungen nach der Methode von Trenner[3] isoliert. In den zu analysierenden Proben wird Kaliumbenzylpenicillat zu Phenylessigsäure hydrolysiert, diese wird decarboxyliert und das erhaltene CO_2 wird im Massenspektrometer gemessen. Die Methode ist außerordentlich genau und zeigt den Vorteil, daß bereits rohe Nährlösungen untersucht werden können. Der Gehalt an Penicillin läßt sich in Gramm pro ml angeben. W. Herr.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Zur Titration von gelöstem Sauerstoff verwenden H. W. Stone und R. L. Eichelberger[4] die Umsetzung mit saurer Chrom(II)-Lösung, die nach der Gleichung $4\,H^+ + 4\,Cr^{2+} + O_2 = 4\,Cr^{3+} + 2\,H_2O$ erfolgt. Das zu untersuchende

[1] Acta chem. scand. (Copenh.) **5**, 630 (1951).

[2] Analytic. Chemistry **23**, 332 (1951). Commercial Solvents Corp., Terre Haute, Ind.

[3] Trenner, N. R., und Buhs, R. P., J. Amer. chem. Soc. **70**, 2897 (1948).

[4] Analytic. Chemistry **23**, 868 (1951). University of California, Los Angeles 24, Cal.

Wasser wird zu salzsaurer $CrCl_2$-Lösung von bekanntem Wirkungswert zugesetzt, der Überschuß von Cr(II) wird mit Jodat oxydiert, das aus dessen Überschuß durch Umsetzen mit Jodid entstandene Jod wird mit der Standard-$CrCl_2$-Lösung zurücktitriert. Die ganze Operation wird unter CO_2 durchgeführt.

Reagenzien: Etwa 0,008 m saure Chrom(II)-Lösung: Man versetzt 1,05 g $CrCl_3 \cdot 6\,H_2O$ mit 8,5 ml 6 m Salzsäure, verdünnt mit Wasser auf 500 ml, reduziert mit 1% Hg enthaltendem Zink im Reduktor zur zweiwertigen Stufe und füllt die Lösung in die in Abb. 1 dargestellte Titrationsapparatur.

Sauerstofffreie KJO_3-Lösung wird hergestellt, indem man eine Lösung von 0,6 g KJO_3 in 500 ml Wasser in einen zweiten Titrationsapparat der gleichen Ausführung füllt, den Apparat umdreht, so daß der offene Bürettenhahn sich über dem Flüssigkeitsspiegel befindet. Die Lösung in der Vorratsflasche wird kräftig gekocht, bis das Volum von 500 ml auf 300 ml eingedampft ist. Man schließt den Hahn, entfernt gleichzeitig die Flamme und bringt nach Abkühlen auf Zimmertemperatur mit sauerstofffreiem Stickstoff auf 1 atm. Man stellt gegen die Cr(II)-Lösung ein.

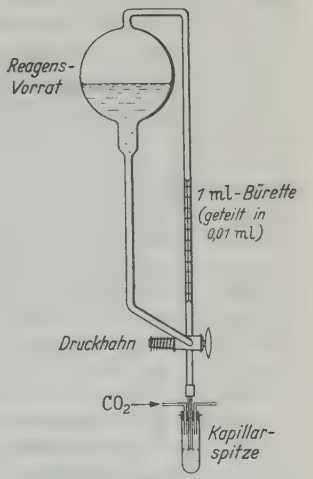


Abb. 1. Titrationsapparat nach H. W. Stone und R. L. Eichelberger.

0,002 m Standard-KJO_3-Lösung: Hergestellt wie üblich.

Gehaltsbestimmung der Cr(II)-Lösung: Man schließt ein Reagensglas (25 × 80 mm) entsprechend der Abb. 1 an die Titrationsapparatur an und leitet völlig sauerstofffreies CO_2 durch. Nach Vertreiben der Luft wird ein abgemessenes Volum 0,002 m Standard-Jodatlösung eingeführt. Die Flüssigkeit wird unter CO_2-Atmosphäre 5 min lang ausgekocht, bis ein Fünftel der Flüssigkeitsmenge verdampft ist. Nach Abkühlen wird da Titrationsgefäß an die $CrCl_2$-Bürette angeschlossen, so daß die Capillarspitze die Oberfläche berührt. Dann wird eine der KJO_3-Menge fast äquivalente Menge Cr(II)-Lösung zugegeben, durchgeschüttelt, ein Kristall KJ und etwas Stärkelösung werden zugesetzt, worauf mit $CrCl_2$-Lösung zu Ende titriert wird.

Ganz analog erfolgt die Gehaltsbestimmung der sauerstofffreien KJO_3-Lösung, bei der das Auskochen naturgemäß unterbleibt.

Bestimmung von molekularem Sauerstoff in Wasser: Nach Zusetzen des zu untersuchenden Wassers zu einem Überschuß von $CrCl_2$-Lösung wird genau wie im vorigen Abschnitt verfahren. — Bei Gegenwart von Nitrit wird die Bestimmung einmal direkt und ein zweites Mal nach Auskochen durchgeführt. Die Differenz gibt den Gehalt an O_2 an. Verfasser untersuchten den Sauerstoffgehalt von luftgesättigtem Wasser bei verschiedenen Temperaturen und erhielten gute Übereinstimmung mit älteren Literaturangaben. W. Dewald.

Zur Bestimmung von Natrium in antimonhaltigen Proben (z. B. in Natriumthioantimoniten) empfehlen Nelly Konopik und R. Fiala[1] das Antimon als Chlorid zu verflüchtigen, im Rückstand das Chlorion zu titrieren und daraus den Natriumgehalt zu berechnen. Die Verflüchtigung des Antimons erfolgt durch wiederholtes Abrauchen mit Salzsäure im Aluminiumheizblock bei 140° C oder auch auf einer Heizplatte bei etwas höherer Temperatur (170° C, gemessen zwischen den

[1] Österr. Chem. Ztg. **50**, 10 (1949). I. Chem. Labor. d. Univ. Wien.

Bechern unmittelbar an der Asbestplatte). Der Natriumgehalt der zu untersuchenden Probe soll 15—20 mg betragen. Liegt eine Lösung vor, so bringt man sie auf ein Volumen von 1—2 ml, versetzt im Quarzbecher mit dem doppelten Volumen an konzentrierter Salzsäure und verdampft bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen. Das Eindampfen wird mit einem Gemisch von 2 Teilen konz. Salzsäure und 1 Teil Wasser noch zweimal wiederholt. Nach dem Erkalten wird der Becherinhalt in Wasser gelöst, die Lösung in einen Titrierkolben gespült. Man versetzt die etwa 10 ml betragende Lösung mit 2 ml 2%iger Dextrinlösung und 2 Tropfen 0,2%iger Fluorescein- oder Dichlorfluoresceinlösung und titriert in bekannter Weise mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung. Der Titer der $AgNO_3$-Lösung wird mit reinstem Natriumchlorid gestellt, das man mit Salzsäure unter den bei der Probe eingehaltenen Bedingungen abraucht. Man erzielt eine Genauigkeit von $\pm$ 0,02% bei Verwendung hinreichend genauer Meßgeräte.

Bei der acidimetrischen Sublimatbestimmung nach St. Skramovsky[1] ergeben sich in stärker sauren Probelösungen Ungenauigkeiten infolge Unschärfe des Indicatorfarbumschlages. Diese Mängel werden nach Th. Kraus[2] durch folgende Arbeitsweise vermieden: Man versetzt die Probelösung mit einem Indicator vom Umschlagsgebiet p_H 7—8, z. B. mit Kresolrot, und gerade soviel KOH-NH_3-Lösung (0,5 n in bezug auf KOH, 1 n in bezug auf NH_3), daß in der Siedehitze gerade alkalische Reaktion erhalten bleibt. Man erhitzt noch solange, bis das Ammoniak nahezu vollständig verdampft ist, und neutralisiert sorgfältig mit verdünnter Salzsäure. Dann versetzt man mit einem Überschuß an 0,5 n $Na_2S_2O_3$-Lösung, wobei das abgeschiedene Quecksilberamidochlorid vollständig in Lösung geht, und titriert mit 0,1 n Salzsäure auf den gleichen Farbton wie bei der vorangegangenen Neutralisation: $NH_2HgCl + 2\ S_2O_3^{2-} + 2\ H_2O = [Hg(S_2O_3)_2]^{2-} + 2\ OH^- + NH_4Cl$ — Geringe Mengen Fremdsalze stören nicht.

Ein Verfahren zur Bestimmung von Sulfit, Thiosulfat und Vitamin C nebeneinander gibt A. Mosqueira-Toribio[3] an. Man versetzt eine mit Essigsäure angesäuerte Probe mit einem Überschuß an 0,1 n Jodlösung und titriert mit Thiosulfatlösung zurück. Der Jodverbrauch entspricht der Summe von Sulfit, Thiosulfat und Ascorbinsäure. In einem aliquoten Teil der austitrierten Lösung bestimmt man Sulfat als $BaSO_4$ und zieht davon den in der ursprünglichen Probe unmittelbar bestimmten Sulfatgehalt ab. Die Differenz entspricht dem Sulfitgehalt der Probe. Einen weiteren Teil der Probe oxydiert man mit Bromüberschuß, säuert mit Salzsäure an und fällt mit Bariumchlorid. Das erhaltene $BaSO_4$-Gewicht entspricht der Summe Sulfit (+ ursprünglich vorhandenem Sulfat) und Thiosulfat[4].

A. Kurtenacker.

Über die Bestimmung von Uran in Lösung mittels Röntgenstrahlen-Absorption berichtet T. W. Bartlett[5]. Durch Spaltung des Röntgenstrahls, dessen eine Hälfte eine Absorptionszelle mit der zu untersuchenden Lösung durchsetzt, und dessen andere Hälfte durch eine Al-Keilscheibe mit Meßskala geht, ist eine Gehaltsbestimmung von U mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,05 g/l durchführbar; die untere

[1] Časopis Československého lékarnictva **14**, 33 (1934).

[2] Österr. Chemiker-Ztg. **52**, 132 (1951). Chem. Institut der Universität Innsbruck.

[3] An. Real Acad. Farmac. **17**, 365 (1951). Instituto Farmacéutico del Ejército, Sección de Investigaccion, Barcelona.

[4] Das Analysenverfahren kann nur bei sorgfältiger Ausschaltung der durch Luftoxydation bewirkten Fehler genaue Werte liefern. Maßnahmen dazu sind in der Arbeit nicht angegeben. (D. Ref.)

[5] Analytic. Chemistry **23**, 705 (1951). Carbide and Carbon Chemicals Co., K-25 Plant, Oake Ridge, Tenn.

Nachweisgrenze beträgt 0,1 g im Liter. Die Eichkurve zeigt linearen Verlauf. Der Strahlweg innerhalb der Zelle ist 19 mm lang; als Lösung wurde $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ verwendet. Untersuchungen über den Einfluß von Beimengungen anderer Salze bzw. Ionen auf die Absorption ergaben bei 22 verschiedenen Beimengungen eine rasche Zunahme der Absorption mit wachsender Atomnummer bis 42 (Mo), und von neuem von 53 (J) aufwärts. Einen ähnlichen Verlauf hat die Kurve des Massenabsorptionskoeffizienten. Elemente mit niederen Atomnummern wie Na, $N(NH_4^+$, NO_3^-). Fluorid-Ionen zeigen keinen Effekt. Dagegen treten schon bei Sulfat, Phosphat, Chlorid ernsthafte Störungen auf und bei Br, J, Mo, W sind sie sehr groß. Alle diese Elemente müssen zunächst chemisch von Uran getrennt werden. Ein sehr allgemein anwendbares Trennungsverfahren ist die Extraktion der Nitratlösung mit Äther. R. Poetzelberger.

Zur mikromaßanalytischen Bestimmung des Fluorions empfehlen H. Ballczo und O. Kaufmann[1] eine von ihnen ausgearbeitete Modifikation der Destillationsmethode nach Willard-Winter[2]. Nach der neuen Arbeitsweise gelingt die Bestimmung von 3—100 μg Fluor bei einer maximalen Abweichung von $\pm$ 1 μg. Bei 30 μg Fluor betragen die Fehler nur wenige Zehntelprozent.

Apparat. Das Modell von W. B. Huckabay[3] wurde durch Anbringen der Rücksaugvorrichtung R (Abb. 1, S. 214) verbessert. Durch Schließen des Quetschhahnes P ist es möglich, ohne Öffnen des Destillationsraumes das Probegut durch das beim Abkühlen in R entstehende Vakuum zurückzusaugen und somit die Apparatur rasch zu entleeren. Als Siedeflüssigkeit im Doppelmantel ist Essigsäureamylester (Siedepunkt 142° C) besser geeignet als das von Huckabay verwendete Tetrachloräthan (Sp. 146,2° C), bei dessen höherer Siedetemperatur gegen Ende der Destillation merkliche Mengen von Perchlorsäure im Destillat auftreten. Der am Dampfentwickler D vorhandene Quetschhahn Q ermöglicht durch Ablassen des Überdruckes eine Regelung des Dampfstromes und somit auch der Destillationsgeschwindigkeit.

Ausführung der Bestimmung. Man versetzt den Destillationsraum B mit etwa 0,1 g grobkörnigem Ferrosilicium (zur Vermeidung von Siedeverzügen), 5 ml 72%iger Perchlorsäure und bei Anwesenheit von Chloriden auch mit einer kleinen Spatelspitze Silbersulfat, füllt mit Wasser auf etwa 18 ml auf und destilliert so, daß innerhalb ½ Std etwa 200 ml in eine mit genau 3 ml 0,1 n Natronlauge und etwas Phenolphthalein beschickte Jenaer Glasschale als Vorlage übergehen (Leerprobe L_1). Nach dem Erkalten der Apparatur spült man die zu untersuchende Probe mit Wasser in den Raum B, derart, daß das Flüssigkeitsvolumen 18 ml nicht überschreitet. Die Säurekonzentration soll nämlich zu Beginn der Operation mindestens 20 Vol% betragen. Im Laufe der Destillation wird das Volumen verkleinert, so daß die Konzentration an Perchlorsäure bis zu etwa 40% ansteigt. Schwer aufschließbare Substanzen werden von Anfang an mit 40%iger Perchlorsäure destilliert. Nach Auffangen von 200—300 ml Destillat und Abkühlen der Apparatur wird das Flüssigkeitsvolumen im Reaktionsraum B mit dest. Wasser auf 18 ml aufgefüllt und in genau gleicher Weise eine zweite Leerprobe (L_2) zur Kontrolle destilliert. Bei unbekannten oder schwer aufschließbaren Proben schließt man sicherheitshalber noch 1—2 weitere Leerproben (L_3, L_4) an. Die Destillate werden auf dem Wasserbade auf kleine Volumina eingedampft (Überhitzen am Rand sorgfältig vermeiden!). Dann spült man die noch immer deutlich alkalischen Lösungen in

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 237 (1951). II. Chemisches Laboratorium der Universität Wien.

[2] Vgl. diese Z. **129**, 420 (1949).

[3] W. B. Huckabay, E. T. Welch und A. V. Metler, Analytic. Chemistry **19**, 154 (1947).

30 ml fassende Jenaer Eprouvetten, versetzt mit der gleichen Menge (etwa 30 μg Fluor) einer bekannten Fluoridtestlösung, ferner mit 0,8 ml einer 0,025%igen Natriumalizarinsulfonatlösung und neutralisiert sehr genau mit 0,1 n, zum Schluß mit 0,01 n Perchlorsäure bis zum Gelbumschlag des Alizarinindicators. Hierauf fügt man 1,8 ml 0,01 n Perchlorsäure zur Einstellung des p_H-Wertes sowie 0,8 ml einer 0,002%igen Methylenblaulösung zu und titriert sehr langsam, tropfenweise unter

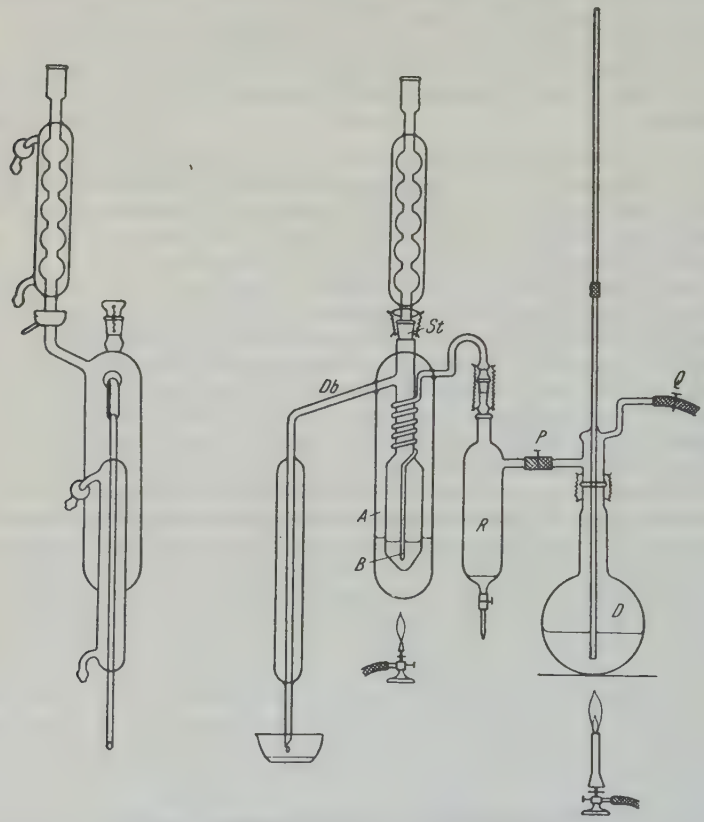


Abb. 1. Destillationsapparat zur Fluorbestimmung.

ständigem Durchmischen mittels eines Kugelrührers mit 0,001 n Thoriumnitratlösung auf den Farbenumschlag von Grün in das erste Grauviolett. Das Endvolumen muß 30 ml betragen. Man findet g Fluor $= (a-b)\,\varrho \cdot 19$, worin a der Verbrauch an Maßflüssigkeit bei der Hauptprobe, b der Mittelwert des Verbrauches bei den Leerproben und ϱ der Faktor der 0,001 n Thoriumnitratlösung sind. Die Natriumfluoridtestlösung erhält man durch Titration reinster Fluorsäure in einer Platinschale mit carbonatfreier 0,1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein als Indicator in inerter Atmosphäre.

Zur acidimetrischen Untersuchung der Lösungen von Kieselsäure in Silicofluorwasserstoffsäure (die vielleicht Fluorkieselsäure enthalten) eignet sich nach L. M. Thomsen[1] das folgende Titrationsverfahren, bei dem man zunächst in An-

[1] Analytic. Chemistry **23**, 973 (1951). Radio Corp. of America, R. C. A. Laboratories Division, Princeton, N. J.

wesenheit von NaF mit Lauge gegen Bromthymolblau in der Kälte neutralisiert (p_H 8) und dann in der Siedehitze bis zum Phenolphthalein-Umschlag (p_H 10) weitertitriert. Hat man bei der 1. Titration a Milliäqu. NaOH und für beide Titrationen zusammen b Milliäqu. NaOH verbraucht, so enthält die Probe b Millimole Fluor und $(b—a)/4$ Millimole Kieselsäure. Man kann die Zusammensetzung der Probe auch darstellen als HF-Konzentration C ausgedrückt als Mole H_2SiF_6 je Liter und als Kieselsäure-Zahl S, worunter die Zahl Mole Kieselsäure verstanden wird, die für je 6 Mole HF zugegen sind. (In reinem H_2SiF_6 ist $S = 1$.) Man findet $C = b/6v$ (wenn v das Volumen in ml der untersuchten Probe ist) und $S = 3\,(b—a)/2b$.

Man versetzt in einem Kunststoffbecher 5 ml Probelösung mit 3 g gepulvertem Natriumfluorid, 0,5 ml 0,1%iger Bromthymolblau- und 1 ml 0,1%iger Phenolphthaleinlösung und titriert unter Rühren mit einem Bakelitstab mit 3 n Natronlauge, bis die auftretende tief grünblaue Farbe nicht mehr in helles Grüngelb zurückgeht. Zweckmäßig benutzt man eine Vergleichs-Farblösung, die man durch Mischen von 3 g NaF-Pulver, Na_2SiF_6-Pulver und Kieselsäurehydrat mit 0,5 ml 0,1%iger Bromthymolblaulösung und 5 ml Wasser erhält. Die austitrierte Lösung bringt man in einen Glasbecher, verdünnt mit Wasser auf 200 ml, erhitzt und titriert in der Siedehitze unter Rühren, bis die rote Farbe nicht mehr in Blau zurückgeht. Der Titer der Lauge wird gegen Schwefelsäure unter Verwendung von Bromthymolblau und Phenolphthalein als Indicatoren eingestellt. Die beiden Endprodukte müssen zusammenfallen, wenn die Lauge frei von Carbonat oder Silicat ist. Treten Differenzen auf, so nimmt man sie als Blindwert. Bei frisch hergestellter Lauge ergeben sich stets zu vernachlässigende Blindwerte.

Das Verfahren eignet sich auch zur Untersuchung von Mischungen von H_2SiF_6 mit HF ($S < 1$). In Flußsäure lösliche Kieselsäure kann bestimmt werden, indem man in überschüssiger Flußsäure löst und wie oben titriert. Schließlich kann Alkalifluorid nach Zugabe von Kieselsäure mit Säure titriert werden[1].

A. Kurtenacker.

Kobalt. *Zur jodometrischen Bestimmung* überführen H. A. Laitinen und L. W. Burdett[2] in den grünen Komplex von Kobalt(III)-carbonat[3], der dann mit Jodid in saurer Lösung zu Co(II) und freiem Jod umgesetzt wird. Das Jod wird mit Thiosulfat titriert, wobei man den Endpunkt mit Stärke oder bei sehr kleinen Mengen amperometrisch feststellt. Die Methode liefert sehr genaue Werte. Alle Stoffe, die Jodid oxydieren, stören; Fe und kleine Mengen von Ni können durch Zugabe von Fluorid unschädlich gemacht werden. Die Verfasser verwenden das Verfahren hauptsächlich zur Bestimmung des Kobalts in seinen Komplexverbindungen. Die Probe wird zur Zerstörung der Komplexverbindung geglüht, der Rückstand mit Kaliumpyrosulfat geschmolzen und die Schmelze mit 20—25 ml Wasser aufgenommen. In einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben neutralisiert man die schwefelsaure Lösung mit Natriumbicarbonat und gibt noch 5 g im Überschuß hinzu. Dann setzt man 5 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd zu, spült nach dem Aufbrausen die Wandung ab und erhitzt kurz zur Zerstörung des restlichen Wasserstoffperoxyds, wobei man etwas Bicarbonat (0,5 g) zugibt, um eine Zerstörung des neugebildeten Kobaltkomplexes zu vermeiden. Die abgekühlte Lösung verdünnt man auf 100 ml und fügt 5 g KJ hinzu. Nach sorgfältiger Neutralisation durch

[1] Vgl. auch W. Siegel, Z. angew. Chem. **42**, 856 (1929), sowie W. Geffcken und H. Hamann, diese Z. **114**, 15 (1938).

[2] Analytic. Chemistry **23**, 1268 (1951). University of Illinois, Urbana, Ill.

[3] A. Job, Ann. chim. phys. **20**, 214 (1900); vgl. auch G. Metzl, diese Z. **53**, 537 (1914).

tropfenweisen Zusatz von Salzsäure (1 : 1) und 10 ml Säure im Überschuß titriert man das freie Jod mit Standard-Thiosulfatlösung. Die amperometrische Titration erfolgt mit 0,001 m Thiosulfatlösung unter Verwendung der rotierenden Platinelektrode und einer angelegten Spannung von —0,2 Volt (gegen die gesättigte Kalomelelektrode). Für die Volumänderung während der Titration ist eine Korrektur anzubringen: $i_{\text{Korr}} = \frac{(V + X)\, i}{V}$ (V = Volumen der Lösung vor der Titration, X = Volumen der Thiosulfatlösung, i gemessene Stromstärke). H. Zellner.

Die Fällung des Kobalts mit KNO_2 ermöglicht nach S. Kallmann[1] bei Anwesenheit von Tartrat bzw. Weinsäure die Abtrennung des Kobalts von fast allen in der Metallanalyse auftretenden Elementen und ist das bequemste Verfahren zur Abtrennung von Kobalt aus kompliziert zusammengesetzten Erzen und Legierungen. Eine Bestimmung des Nickels ist in dem Filtrat der Kobaltfällung mittels Diacetyldioxim möglich.

Für die Auflösung von *Metallen, Stählen, Carbiden, Erzen, Konzentraten* usw. werden ausführliche Vorschriften angeführt.

Die erhaltenen Lösungen werden zur Trockne verdampft und der Trockenrückstand wird mit 5 g Weinsäure und 75 ml Wasser versetzt. Man erwärmt bis zur vollständigen Auflösung der Salze, neutralisiert vorsichtig mit konzentrierter Kalilauge und fügt davon einen Überschuß zu, wenn sich in der Nähe der neutralen Reaktion ein Niederschlag gebildet hat oder wenn Wolframsäure oder die seltenen Erdsäuren zugegen sind. Die weniger als 100 ml betragende alkalische Lösung säuert man mit Eisessig eben an, setzt noch einen Überschuß von 4 ml Eisessig zu, erwärmt und versetzt ohne Rücksicht auf eine etwa vorhandene geringe Trübung mit 200 ml heißer Kaliumnitritlösung, die 100 g KNO_2 und einige Tropfen Essigsäure in 200 ml enthält. Man erhitzt, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen, läßt 4 Std oder besser über Nacht stehen, filtriert unter Verwendung von Filterschleim und wäscht 8mal mit kalter 3%iger KNO_2-Lösung, 1mal mit Wasser. Wenn die Probe viel Nickel oder Wolfram enthält, löst man den Kobaltniederschlag in heißer Salzsäure oder in Salpeter-Schwefelsäure, verdampft zur Trockne und wiederholt die Kobaltfällung wie angegeben. Nach Lösung des neuerlich filtrierten und gewaschenen Niederschlages wird das Kobalt schließlich in bekannter Art elektrolytisch oder auch colorimetrisch bestimmt.

Störungen können bei gleichzeitiger Anwesenheit von Arsen und Eisen in der Probe dadurch entstehen, daß ein in Weinsäure unlöslicher Niederschlag auftritt. Man entfernt daher Arsen vor Zugabe von Weinsäure durch Abrauchen mit Bromwasserstoffsäure. In Lösung befindliche Salze von Pb, Ba, Sr, Ca verhindern die Trennung des Kobalts von Nickel. Man entfernt die Metalle am besten durch Fällung mit Schwefelsäure. Die in der Lösung verbleibende Menge Calcium stört nicht mehr. W. Geilmann.

Zur Mikrotrennung des Iridiums von Blei geben R. R. Barefoot, W. J. McDonnell und F. E. Beamish[2] zwei Verfahren an. Das eine beruht auf der Abscheidung von Blei als Phosphat bei p_H 6, während Iridium als komplexes Nitrit in Lösung gehalten wird. Das Verfahren ist recht umständlich auszuführen, es eignet sich aber auch zur Trennung des Bleis von anderen Platinmetallen (Pt, Pd, Rh). Bei dem zweiten Verfahren wird Iridium mit 2-Mercaptobenzthiazol gefällt und Blei im Filtrat bestimmt.

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1519 (1950). Ledoux & Company, New York.

[2] Analytic. Chemistry **23**, 514 (1951). University of Toronto, Toronto, Ontario, Canada.

Phosphatmethode: Die auf 20 ml gebrachte, etwa 1 mg Pb und bis zu 10 mg Ir enthaltende Probe wird mit 5 ml 10%iger $NaNO_2$-Lösung versetzt, 1 min gekocht, mit $NaHCO_3$-Lösung auf p_H 6 gebracht und mit 1 ml 0,1%iger Na_2HPO_4-Lösung für jedes Milligramm Pb versetzt. Man kocht 5 min, versetzt nach dem Abkühlen mit 10 ml 95%igem Alkohol und 1 Tropfen 0,5%iger $CaCl_2$-Lösung, stellt für 2—3 Std auf das Wasserbad, filtriert, wäscht mit 1%iger $NaNO_2$-Lösung (p_H 6), löst dann den Niederschlag in 2 ml 6 n Salzsäure und wiederholt die Fällung unter neuem Zusatz von 5 ml 10%iger $NaNO_2$-Lösung und der Hälfte der vorher verwendeten Na_2HPO_4-Lösung. Die vereinigten Filtrate werden fast zur Trockne gebracht, 3mal nach Zusatz von 6 ml 6 n HCl zu einem feuchten Rückstand eingedampft und schließlich nach Zusatz von 2 g NaCl vollständig zur Trockne gedampft. Den Rückstand löst man unter Zugabe von 5 Tropfen 6 n Salzsäure in Wasser, filtriert von der abgeschiedenen Kieselsäure ab, wäscht diese 6mal mit 0,1 n Salzsäure, fällt Iridium im Filtrat in bekannter Art als Iridium(IV)-oxydhydrat und wägt als Metall.

Iridiumbestimmung mit 2-Mercaptobenzthiazol. Zu 5 ml Lösung der Chloride, die etwa 5 mg Iridium enthält, fügt man 10 ml Eisessig, 1 ml 20%ige Ammoniumacetatlösung und 25 ml Wasser hinzu, bringt annähernd zum Kochen, worauf 10 ml einer frisch bereiteten 1%igen Lösung von 2-Mercaptobenzthiazol in 95%igem Äthanol mit etwas Papierpülpe zugegeben werden. Den ausfallenden orangeroten Niederschlag kocht man ungefähr 1 Std lang bis auf 20 ml ein. Deckel und Wandung des Gefäßes spült man mit 2%iger heißer Ammoniumacetatlösung und 2%iger Essigsäure ab und füllt auf 50—70 ml auf. Über Nacht stellt man auf ein Dampfbad, filtriert dann den Niederschlag durch ein Papierfilter und wäscht mit 100 ml heißer 2%iger Ammonacetat-Essigsäurelösung. Man trocknet dann Filter und Niederschlag, verascht bei 350° im Muffelofen und glüht bei 650—700° 45 min lang. Nach Kühlung reduziert man im Wasserstoff-Stickstoffstrom bis zur Konstanz und wägt nach dem Trocknen im Exsiccator über Calciumchlorid. Im Filtrat wird Blei bestimmt; es ist auf Spuren Iridium zu prüfen. H. Zellner.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Über die elementaranalytische Sauerstoffbestimmung, *eine daraus entwickelte C-H-Bestimmung sowie über eine neue Methode der N-Bestimmung in schwer verbrennlichen Substanzen* berichtet J. Unterzaucher[1]. Die auf dem Prinzip von M. Schütze[2] beruhende Methode der Sauerstoffbestimmung des Verf.[3] hat sich bisher vorzüglich bewährt.

Die Bestimmung des Konstitutionssauerstoffs erfordert 3—5 mg (Genauigkeit ± 0,2%, relativ-U-Fehler). Zur Ermittlung von O_2-Spuren benutzt man Einwaagen von 20 mg und mehr (Genauigkeit ca. 2% relativ-X-Fehler). Auch sogenannte „Ultra-Mikroanalysen" mit ca. 0,3 mg Einwaagen sind mit der Apparatur möglich. Die Titration ist mit 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung (Umschlagsschärfe ½ Tropfen) durchzuführen. Bestimmungsdauer in der Serie 30 min. Das Verfahren erlaubt O_2-Bestimmung auch in anorganischen Substanzen, wenn der O_2 thermisch quantitativ

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 706 (1951). Organisch-analytisches Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.

[2] Diese Z. **118**, 245 (1939).

[3] J. Unterzaucher, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **73**, 391 (1940).

elementar oder als flüchtige Verbindung abspaltbar ist und keine Quarz unter Bildung flüchtiger O-Verbindungen angreifbaren Stoffe vorhanden sind. Daher dürfen Fluor und Phosphor nicht zugegen sein. Substanzen, die ihren O nicht quantitativ abspalten, z. B. organische Metallsalze, werden mit Indulinbase gemischt, die den zur Reduktion erforderlichen Kohlenstoff abscheidet. Kennzeichnend für das neue Verfahren ist die *Blindwertfreiheit der Apparatur*. Verf. versteht darunter, daß bei Ausführung eines ganzen Analysenganges ohne Substanz die zu titrierende Lösung nach Zugabe von Stärkelösung wenigstens 1 min lang völlig farblos bleibt. Man vergleicht mit Wasser gegen weißen Hintergrund. Die Apparatur ist unbenutzbar, wenn unter diesen Bedingungen Blaufärbung eintritt.

Blindwertquellen sind O- und auch H-Gehalt des Reinstickstoffs. Beide Verunreinigungen sind leicht mit Cu bzw. CuO zu entfernen. Konz. Schwefelsäure gibt SO_2 ab, weshalb sie durch Paraffinöl als Sperrflüssigkeit im Blasenzähler ersetzt wurde. Neue Quarzrohre sind vor Gebrauch mit 40%iger Flußsäure 1 Std lang zu behandeln.

Sehr wesentlich ist die Temperaturkonstanz des Kohlekontaktes (1120° + 5° C). Man benutzt zweckmäßig eine automatische, durch ein Pt-PtRh-Thermoelement gesteuerte Temperaturregelung. Durch zu hohe Temperatur wird das Rohr dauernd geschädigt, erkennbar an weißen Flecken. Die gebrauchte Kohle ist Gasruß, der unter der Bezeichnung VA 416 von den Farbenfabriken Bayer (Leverkusen) hergestellt wird. Er soll tunlichst aschefrei und frei von störenden Substanzen sein. Das Alkalirohr ist nach etwa 200 Analysen neu zu füllen. Äußerlich ist der Verbrauch des Kaliumhydroxyds oder Natronasbestes nicht zu erkennen. Das Jodpentoxyd ist nach Umkristallisieren aus starker HNO_3 blindwertfrei. Auch einwandfreie Präparate können nach dem Einfüllen Jodabgabe zeigen. 6—8stündiges Durchleiten von N_2 im Eisessigheizbad stellt Blindwertfreiheit wieder her. Um den durch Jodgehalt von Brom verursachten Fehler zu vermindern, werden statt 10 Tropfen Brom 10 ml einer Brom-Eisessig-Kaliumacetatlösung verwendet, die je Liter 4 ml Br_2 enthält.

Von apparativen Änderungen wird erwähnt, daß der Konus des Oxydationsrohres mit einem Röhrchenansatz versehen ist, der in die cylindrische Erweiterung des Absorptionsrohres hineinreicht, die zur Aufnahme der NaOH-Lösung dient.

Sehr gute Erfahrungen liegen mit dem aus der Mikrosauerstoffbestimmungsmethode entwickelten *Mikroverfahren zur C- und H-Ermittlung*[1] und mit der neuen Mikro-Dumas-Methode für schwerverbrennliche Substanzen[2] vor, die beide genau beschrieben werden. Das letzte Verfahren hat seit 1947 beste Dienste geleistet und ist auch mit Vorteil auf die Makro-Analyse übertragen worden. H. Freytag.

Ein empfindlicher Nachweis von Stickstoff in organischen Verbindungen wird von L. E. Brown und C. L. Hoffpauir[3] angegeben. Man überführt den Stickstoff durch Erhitzen der Substanz mit Calciumoxyd in Ammoniak und erkennt dieses an der grünen Fluorescenz eines mit Zinksulfat und 8-Oxychinolin getränkten Reagenspapieres. Die Fluorescenz wird durch die mit dem Ammoniak auftretende alkalische Reaktion hervorgerufen. Stickstoffhaltige Substanzen der verschiedensten Gruppen geben die Reaktion, bei stickstofffreien Substanzen fällt sie stets negativ aus. — Man gibt wenige μg des zu prüfenden Musters in ein Probegläschen von 10 × 75 mm

[1] J. Unterzaucher, Chemie-Ingenieur-Technik **22**, 39 (1950); vgl. diese Z. **132**, 291 (1951).

[2] J. Unterzaucher, Chemie-Ingenieur-Technik **22**, 128 (1950); vgl. diese Z. **132**, 294 (1951).

[3] Analytic. Chemistry **23**, 1035 (1951). Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, La.

und dazu durch ein Trichterchen, um ein Festhaften an der Wandung zu vermeiden, 0,1 g Calciumoxyd, das man fest zusammenklopft. Einen Streifen Filtrierpapier taucht man 1 cm tief in eine Lösung, die aus 0,5 g kristallisiertem Zinksulfat und 0,5 g 8-Oxychinolin in 4 ml n Schwefelsäure angesetzt und langsam mit 60 ml 0,005 n Natronlauge und sodann mit 35 ml Wasser verrührt wurde; die Lösung soll einen p_H-Wert von 3,0 $\pm$ 0,05 aufweisen. Den Reagensstreifen führt man dann in eine 5,5 cm lange und 5 mm weite Röhre ein, wo er durch Umknicken am oberen Ende festgehalten wird. Durch einen Gummistopfen schiebt man das Röhrchen etwa zur Hälfte in das Probegläschen, das man 1,5 cm unterhalb des Reagensstreifenendes mit einem Asbestring umgibt. Darunter erhitzt man mit einem Mikrobrenner Calciumoxyd mit Probe langsam von oben her bis zur Rotglut. Hernach nimmt man das Reagenspapier heraus und prüft es unter der UV-Lampe. Eine gelbgrüne Fluorescenz zeigt Stickstoff an. Für größere Proben von 0,5—1 mg bereitet man eine Reagenslösung vom p_H-Wert 2,5 unter Weglassen der Natronlauge und Ersatz durch Wasser; man erhitzt mit 0,5 g Calciumoxyd. Substanzen mit natürlicher Fluorescenz müssen vorsichtig erhitzt werden, damit keine flüchtigen unverbrannten Produkte an das Reagenspapier geraten. Zusätze wie Braunstein, Zink, Kupferpulver usw. zu Calciumoxyd sind unnötig und sogar schädlich.

H. Zellner.

Schnelle und selektive mikro- und halbmikrochemische Halogenbestimmungsmethoden werden von F. Martin[1] besprochen. Sehr zweckmäßig ist die Benutzung der Mikro-Parr-Bombe zur Zerstörung der organischen Substanz, besonders bei Serienanalysen. Die eigentliche Ermittlung der Halogene nach der Veraschung benötigt aber sehr genaue Einhaltung der Versuchsbedingungen, die noch zu vervollkommnen wären. Die Arbeitsweise bei Bestimmung der einzelnen Halogene wird eingehend beschrieben; bei der Brombestimmung wurde von der von J. F. Alicino, A. Crickenberger und B. Reynolds[2] empfohlenen Technik ausgegangen.

H. Freytag.

Zur Bestimmung von Schwefel verbrennen R. K. Siegfriedt, J. S. Wiberley und R. W. Moore[3] die schwefelhaltige organische Substanz in einer kleinen, 40 ml fassenden Bombe mit einer inneren Oberfläche aus korrosionsbeständigem Metall. Das gebildete SO_3 wird durch zugefügtes Wasser als Schwefelsäure gebunden, diese wird mit $BaCl_2$ unter Verwendung von Tetraoxychinon als Indicator titriert. Der Endpunkt wird unter Zuhilfenahme eines orange Farbfilters festgestellt. Die Lösung muß kräftig bewegt werden. Die Genauigkeit beträgt 0,02 ml 0,02 n $BaCl_2$-Lösung. Vom Gesamtverbrauch an $BaCl_2$-Lösung sind 0,12 ml 0,02 n $BaCl_2$-Lösung als Indicator-Korrektur abzuziehen. Größere Mengen Phosphor stören. Die ganze Bestimmung nimmt knapp 1 Std in Anspruch.

Analysenvorschrift: Man bringt einige Tropfen Wasser in die Bombe, deren Zünddraht einen Wendel mit etwa 7 Schlingen hat. Nach dem Umschwenken, um die ganze innere Oberfläche zu befeuchten, gibt man die eingewogene Substanz, wenn nötig in schwefelfreiem „weißem" Mineralöl gelöst (zusammen höchstens 200 mg), in das hierfür bestimmte Schälchen. Der Drahtwendel muß nach Schließen der Bombe die Substanz berühren. Man leitet Sauerstoff ein, bis der Druck in der Bombe 500—550 Pfund pro Quadratzoll (etwa 40 Atm.) beträgt, prüft durch Eintauchen in Wasser, ob die Bombe dicht ist, zündet und kühlt dann in kaltem

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 653 (1951). Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc.

[2] Analytic. Chemistry **21**, 755 (1949); vgl. diese Z. **131**, 293 (1951).

[3] Analytic. Chemistry **23**, 1008 (1951). Socony-Vacuum Laboratories, Brooklyn, N. Y.

Wasser. Nach 10 min öffnet man die Bombe, überzeugt sich, daß die Verbrennung vollständig war (gegebenenfalls Verbrennung wiederholen), spült den Inhalt mit insgesamt 50 ml Wasser in ein 150 ml-Becherglas über, versetzt mit 3 ml gesättigtem Bromwasser, kocht den Bromüberschuß weg, macht mit 1 n Natronlauge phenolphthaleinalkalisch, kühlt ab und filtriert in einen 125 ml-ERLENMEYER-Kolben. Man spült mit wenig Wasser nach, dampft das Filtrat auf 20 ml ein, kühlt ab, neutralisiert mit 0,05 n Salzsäure (eben farblos), fügt etwa 100 mg Tetraoxychinon und 20 ml 95%igen Alkohol zu und titriert unter kräftigem Rühren, zweckmäßig mit magnetischem Rührer, mit 0,02 n $BaCl_2$-Lösung. Wenn die Lösung für 1 min einen tieferen Ton hat als die Vergleichsfarbe, ist die Titration beendet. Gleichzeitig wird ein Blindversuch mit den verwendeten Reagenzien (bei Anwendung von weißem Mineralöl einschließlich Verbrennung) durchgeführt.

Berechnung: $\%S = \frac{1603\ N\ (A—B)}{W}$ (A = ml $BaCl_2$-Lösung, bei Bestimmung verbraucht; B = ml $BaCl_2$-Lösung, bei Blindtitration verbraucht; N = Normalität der $BaCl_2$-Lösung; W = Einwaage in Milligramm.) W. DEWALD.

Eine Miniaturverbrennungsbombe nach PARR für die Bestimmung von Schwefel und Chlor in organischen Materialien wurde von E. J. AGAZZI, TH. D. PARKS und FR. R. BROOKS[1] entwickelt. 5—150 mg Proben können darin schnell mit beträchtlicher Zeitersparnis in guter Übereinstimmung mit Makroproben verbrannt werden. — Die aus rostfreiem Stahl gefertigte Bombe besitzt einen Durchmesser von 6 cm und eine Höhe von 7 cm. Die Zündung wird elektrisch durch Platinkontakte betätigt, nachdem man einen Sauerstoffüberdruck von 40 Atm. erzeugt hat; die Verbrennungstechnik ist die übliche. Als günstig hat es sich im Falle von Chlorbestimmungen erwiesen, um Korrosionen der Bombe zu vermeiden, die Innenwandung mit einer viscosen 4%igen Gelatinelösung mit einem Zusatz von 2,5% Natriumcarbonat zu überziehen. Auch treten gelegentlich Chlorverluste nach der Verbrennung beim Ablassen des Überdrucks auf; man leitet deshalb das abströmende Gas langsam durch eine verdünnte Sodalösung und zählt ihren Chlorgehalt der Hauptmenge zu. Während der Verbrennung wird die Bombe wie üblich in Kühlwasser versenkt. H. ZELLNER.

Zur Bestimmung des Selens in kleinen Mengen organischer Selenverbindungen empfehlen E. KAHANE und ST. KORACH[2] die Zerstörung mit einem Gemisch von HNO_3 und $HClO_4$, die in einem besonderen Aufschlußkolben mit aufgesetzter Waschvorrichtung erfolgt, um beim Aufschluß verflüchtigtes Selen zurückzuhalten. — Die Ausfällung des Selens erfolgt aus stark salzsaurer Lösung (mindestens 70% konz. Salzsäure) mit gesättigter Na_2SO_3-Lösung. Filtriert wird durch ein Filterröhrchen nach PREGL, das nachher bei 105° getrocknet wird. Die rasch durchführbare Methode ergibt für Einwaagen von 8—30 mg auf etwa ±1% des Sollwertes genaue Ergebnisse. W. GEILMANN.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Die einfache Bestimmungsmethode der — CH_2OH-Gruppe nach R. W. MARTIN[3] beruht auf der Reaktion $R \cdot CH_2OH + C_6H_5OH = RCH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH + H_2O$, die durch Säuren katalysiert und von einem Phenolüberschuß begünstigt wird.

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1011 (1951). Shell Development Co., Emeryville, Calif.

[2] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 781 (1951). Laboratoire de Microanalyse organique du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris.

[3] Analytic. Chemistry **23**, 883 (1951). New Product Development Laboratory, General Electric Co., Pittsfield, Mass.

Je —CH_2OH-Gruppe wird 1 Mol Wasser frei; das Wasser wird bestimmt. Das Verfahren wurde mit Erfolg u. a. an folgenden Substanzen ausgeführt: *Saligenin, Benzylalkohol, Benzhydrol, p-Chlorbenzylalkohol, Dibenzyläther, 2,2-Dioxydibenzyläther, Tris-(oxymethyl)-nitromethan, o-Allyloxybenzylalkohol, Bis-(oxymethyl)-harnstoff.* Praktische Anwendung soll das Verfahren für die Untersuchung von Phenolharzen finden. — Zur Ausführung der Bestimmung dient ein mit Rückflußkühler und einem Auffanggefäß nach Bidwell und Sterling versehener 1 l-Kolben. Die Innenseite des Auffanggefäßes und des Kühlers erhalten einen wasserabstoßenden Überzug (Toluollösung von GE Dri-Film ®, 1 Std lang bei 150° C eingebrannt), der das Festhaften von Wassertröpfchen verhindert. Das Auffanggefäß hat ein Fassungsvermögen von 5 ml und eine Teilung in 0,1 ml. Man beschickt den Kolben mit 500 g Phenol, 250 ml Benzol und 15 g p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und erhitzt das Lösungsgemisch unter Rückfluß so lange, bis kein Wasser mehr in die Vorlage übergeht. Dann wird das Auffanggefäß geeicht, indem man bekannte Wassermengen zu der Phenollösung zufügt und wieder destilliert. Das Wasser wird nicht vollständig wiedergefunden, weshalb man eine Eichkurve anlegt. Von der zu untersuchenden Substanz fügt man eine etwa 2—4 ml Wasser liefernde Einwaage der Phenollösung zu, behandelt wie angegeben, liest das Wasservolumen im Auffanggefäß ab und entnimmt den wirklichen Wasserwert der Eichkurve. Daraus wird der CH_2OH-Gehalt berechnet. Bei Reihenuntersuchungen von Phenolharzen kann man eine größere Zahl von Bestimmungen ohne Wechsel der Phenollösung ausführen. Wird für jede Bestimmung frische Phenollösung gewünscht, so genügen 100—150 ml davon. Der in trockenen Phenolharzen enthaltene freie Formaldehyd reagiert ebenfalls unter Wasserbildung mit Phenol, weshalb eine entsprechende Korrektur erforderlich ist. Bei feuchten Harzen wird der Wassergehalt vorerst nach dem Karl-Fischer-Verfahren[1] ermittelt.

Die Mikrobestimmung von Carbonylgruppen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin nach W. Schöniger und H. Lieb[2] beruht auf der Reduktion des überschüssigen, nach Abtrennung des Dinitrophenylhydrazons verbleibenden Dinitrophenylhydrazons mit Titan(III)-chlorid und Ermittlung des Titan(III)-Überschusses mit Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung. 1 Mol 2,4-Dinitrophenylhydrazin verbraucht 12 Äquivalente Titantrichlorid.

Zur Ausführung wägt man 2—5 mg Substanz in einen 50 ml-Erlenmeyer-Kolben und fügt eine entsprechende Menge mit Wasser mischbaren Lösungsmittels und 5 ml der salzsauren Reagenslösung von bekanntem Gehalt zu. Der entstandene Niederschlag (die unterschiedlich lange Hydrazonbildung ist zu beachten) wird abgesaugt und Filtrat mit Waschwässern (2 n Salzsäure) werden im 100 ml-Titrationskolben gesammelt. Durch die Flüssigkeit leitet man Stickstoff, setzt 1 ml einer Titan(III)-chloridlösung von bekanntem Titer und 2 ml konz. Salzsäure zu, die etwas Flußsäure enthält. Man erhitzt unter ständigem Durchleiten von Stickstoff zum Sieden, kühlt in Eis und titriert nach Zugabe von Ammoniumrhodanid das nichtoxydierte Titantrichlorid zurück. Ebenso bestimmt man den Gehalt von 5 ml 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung, worauf sich das Ergebnis aus der Differenz beider Titrationen errechnen läßt.

Zur Bestimmung von Alkoholen in Gemischen mit Aminen verwenden Sidney Siggia und Irene R. Kervenski[3] ein Verfahren, das auf der gemeinsamen Acetylierung nach der Arbeitsweise von C. L. Ogg, W. L. Porter und C. O.

[1] Vgl. u. a. diese Z. **131**, 363 (1950); **132**, 434, (1951); **135**, 298 (1952).

[2] Mikrochemie **38**, 165 (1951). Medizin.-chem. Inst. und Pregl-Lab. d. Universität Graz.

[3] Analytic. Chemistry **23**, 117 (1951). General Aniline and Film Corp., Easton, Pa.

Willits[1] beruht. Aus den primären und sekundären Aminen bilden sich die entsprechenden Acetylderivate, aus den Alkoholen die Ester. Nach dem Neutralisieren des Acetylierungsgemisches fügt man Alkali-Meßlösung im Überschuß zu und verseift. Die Ester verseifen quantitativ, während die acetylierten Amine unverändert bleiben. Diese Arbeitsweise hat man bisher[2] zur Bestimmung von Oxyfettsäuren benutzt. Sie ist auch zur Ermittlung von OH-Gruppen in Gegenwart von Aminen anwendbar. Zieht man vom Gesamtverbrauch an Essigsäureanhydrid den durch die OH-Verbindungen bedingten Verbrauch ab, erhält man den Gehalt an primären und sekundären Aminen.

Ausführung: Eine Einwaage, entsprechend etwa 0,01 Mol Hydroxyl, wird im Jodierungskolben mit genau 10 ml Acetylierungsreagens (1 Teil Essigsäureanhydrid + 3 Teile Pyridin) versetzt. Ist die Menge der Amine sehr groß, so ist eine geringere Einwaage zu wählen oder mehr Acetylierungsreagens zu verwenden. Eine Blindprobe mit Reagens allein ist gleichartig durchzuführen. Man setzt den mit Pyridin gut angefeuchteten Glasstopfen auf den Kolben und erhitzt diesen 45 min auf dem Wasserbade. Nach dem Abkühlen fügt man 10 ml Wasser zu und schüttelt gut durch. Dann titriert man mit 0,5 n alkoholischer Natronlauge gegen den Kresolrot-Thymolblau-Mischindicator auf Umschlag nach Blau. Nach Ablesung der Bürette setzt man weitere 50 ml der Lauge aus einer Pipette zu, befeuchtet den Stopfen erneut mit Pyridin und stellt den Kolben auf 2 Std ins Dampfbad. Nach Abkühlung titriert man mit 0,5 n H_2SO_4 zurück. Die Verseifung erfordert keinen Blindversuch. Ist A die Differenz aus der von 50 ml Lauge verbrauchten Milliliter H_2SO_4 und den bei der Rücktitration verbrauchten Millilitern H_2SO_4, so ergibt sich der Gehalt an OH-Verbindungen in Prozenten zu $(A \cdot N_{H_2SO_4} \cdot$ Molekulargewicht der OH-Verbindung $\cdot 100)/1000$. Einwaage. Wenn B = NaOH-Verbrauch der Blindprobe — NaOH-Verbrauch der Probe selbst ist, so beträgt der Gehalt an primären und sekundären Aminen in Prozenten: $[(B \cdot N_{NaOH}) - (A \cdot N_{H_2SO_4})]/1000 \cdot$ Einwaage.

Die colorimetrische Mikrobestimmung von Formaldehyd gründen M. Tanenbaum und C. E. Bricker[3] auf die sehr empfindliche Reaktion (tiefrote Färbung) mit Phenylhydrazin und Cyanoferrat(III), für welche die optimalen Bedingungen ermittelt werden. Die Reaktion erfolgt in neutraler oder alkalischer Lösung. Das Absorptionsmaximum der gefärbten Lösung liegt bei 520 mμ. Unter den Bedingungen der Arbeitsvorschrift entspricht eine Extinktion von 0,055 Einheiten 1 μg Formaldehyd. Bis zu 15 μg ist das Beersche Gesetz erfüllt. Das Verfahren, das etwa 30 min zur Ausführung erfordert, ist so einfach, daß in der gleichen Zeit auch 5—6 Bestimmungen vorgenommen werden können. Die Genauigkeit beträgt 2%. Substanzen, die durch saure Hydrolyse Formaldehyd liefern, stören nicht. Freier Formaldehyd ist daher neben Phenolharzen, Formal und Trioxan bestimmbar. Von fremden Stoffen stören andere Aldehyde, besonders Acetaldehyd, in geringerem Maße stört Aceton. Der qualitative Nachweis von Formaldehyd ist aber neben Aceton oder Benzaldehyd möglich.

Ausführung: Die Probe mit nicht mehr als 15 μg Formaldehyd und 0,6 ml Volumen wird mit soviel Isopropylalkohol und Wasser versetzt, daß das Gesamtvolumen von 1,0 ml und ein Alkoholgehalt von 40—50% erreicht werden. Von festen Stoffen löst man die bis zu 15 μg Formaldehyd entsprechende Menge in 1,0 ml 50%igem Isopropylalkohol auf. Zu diesen Proben fügt man 0,5 ml einer 7,5%igen

[1] Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **17**, 394 (1945).

[2] Benedikt, R., und F. Ulzer: Chem. Ztg. **18**, 468 (1887); vgl. diese Z. **27**, 524 (1888); Lewkowitsch, J.: J. Soc. Chem. Ind. **9**, 842 (1890); Steiner, O.: Chem. Ztg. **59**, 795 (1935).

[3] Analytic. Chemistry **23**, 354 (1951). Princeton University, Princeton, N. J.

wäßrigen Phenylhydrazinhydrochlorid-Lösung (Reagens in warmem Wasser gelöst und filtriert) und läßt 10 ± 1 min stehen. Dann versetzt man mit 0,3 ml 5%iger Kaliumeisen(III)-cyanid- und nach 5 ± 0,5 min mit 2,0 ml 10%iger NaOH-Lösung. Nach 4 ± 1 min verdünnt man auf etwa 20 ml in den Reagensgläsern, überträgt in 25 ml-Meßkolben und füllt auf. Die optischen Dichten mißt man bei 520 mμ gegen eine Blindlösung, 10 ± 3 min nach der Verdünnung auf 20 ml. Die Formaldehyd-Menge wird aus der Eichkurve abgelesen.

Die Verfahren zur Bestimmung von organischen Peroxyden auf Grund der Reaktion mit Eisen(II)-salz wurden von I. M. Kolthoff und A. I. Medalia[1] eingehend untersucht und mit dem jodometrischen Verfahren verglichen. Die Eisen(II)-Verfahren sind bedeutend weniger genau als die jodometrische Methode. Arbeitet man bei den Eisen(II)-Verfahren in Anwesenheit von Luftsauerstoff, so erhält man infolge induzierter Luftoxydation des Eisen(II)-salzes um ein Mehrfaches zu hohe Resultate. Die Werte sind aber reproduzierbar, so daß das Verfahren mit Rücksicht auf seine große Empfindlichkeit für Kontrollzwecke gute Dienste leisten kann. Als Lösungsmittel wird Aceton angewendet, weil dieses die durch die Eisen(II)-salz-Peroxydreaktion induzierte Zersetzung der organischen Peroxyde verhindert. Bei der Bestimmung wird entweder der Überschuß an angewandtem Eisen(II)-salz mit Dichromatlösung zurücktitriert oder man bestimmt das entstandene Eisen(III) colorimetrisch nach dem Rhodanidverfahren. In Abwesenheit von Luftsauerstoff gibt das Eisenverfahren mit gewissen Peroxyden (Cumolhydroperoxyd und autoxydierten Fettsäuren) befriedigende Werte, während mit Methyloleathydroperoxyd und autoxydiertem Baumwollsamenöl viel zu niedrige Resultate erhalten werden. Die Abweichungen sind auf inducierte Säurezersetzung der Peroxyde zurückzuführen. Wegen der zahlreichen Einzelheiten der ausführlichen Untersuchung sei auf die Originalarbeit hingewiesen. H. Freytag.

Die Mikrotitration organischer Säuren in Mengen von weniger als 1 mg erfolgt nach W. Ingold[2] aus einer Capillarbürette mit 0,1 n Lauge und elektrometrischer Anzeige des Endpunktes. Die Glaselektrode ist gleichzeitig als Titrationsgefäß ausgebildet, das etwa 1 ml Flüssigkeit faßt. Als Ableitungselektrode dient eine capillar ausgezogene Kalomelelektrode, während die Rührung durch eingeblasenes Gas erfolgt.

Die Titration ist auf 3—4% genau, wie die aus Mengen von 0,2—1,0 mg Säuren bestimmter Äquivalentgewichte erweisen. Rücktitration mit Säure ergibt durchweg zu hohe Werte, die auf die Einwirkung des Laugeüberschusses auf die Glaselektrode zurückgeführt werden. Titriert man anstatt mit KOH bzw. NaOH mit 0,1 n Tetramethylammoniumhydroxyd, so entfällt der Fehler, so daß dieses Titriermittel bei notwendiger Rücktitration den Alkalihydroxyden vorzuziehen ist.

Als Lösungsmittel für wasserunlösliche organische Säuren wird Glykolmonomethyläther empfohlen, der gut löst und die Einstellung des Elektrodenpotentials kaum beeinflußt. W. Geilmann.

Ein Verfahren zur Halbmikrobestimmung der Glykolsäure wurde von P. Fleury, J. Courtois und R. Perlès[3] ausgearbeitet. Es beruht auf der Reaktion der Glykolsäure mit Chromotropsäure in schwefelsaurer Lösung in der Wärme. Es

[1] Analytic. Chemistry **23**, 595 (1951). School of Chemistry, University of Minnesota, Minneapolis, Minn.

[2] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 276 (1951). Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich.

[3] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 863 (1951). Lab. de Chimie Biologique de la Faculté de Pharmacie de Paris.

entsteht eine Permanganatfärbung, ähnlich der, die Formaldehyd mit dem Reagens schon in der Kälte gibt[1]. Das Verfahren kann zur Bestimmung von solchen Stoffen dienen, die, wie z. B. *Fructose, Fructose-6-Phosphorsäure, Maltose, Lactose, Inosit* mit Perjodsäure Glykolsäure liefern. — Man erwärmt 0,5 ml Lösung, nicht mehr als 1,2 mg Glykolsäure je Milliliter enthaltend, 20 min lang auf dem kochenden Wasserbade mit 0,5 ml einer frisch zubereiteten wäßrigen, 5%igen Chromotropsäure-Lösung und 5 ml konz., N-freier H_2SO_4. Nach dem Abkühlen mißt man die Farbe im Photocolorimeter mit Grünfilter. Zu stark gefärbte Lösungen verdünnt man mit 2 n H_2SO_4.

Die Bestimmung der Glykolsäure in Gegenwart durch Perjodsäure oxydierbarer, aber dabei nicht Formaldehyd liefernder Substanzen wurde ebenfalls ausgeführt. Als solche wurde Malonsäure benutzt. Da Perjodsäure und Jodwasserstoffsäure die Farbreaktion stören, so müssen sie entfernt werden. Es ergab sich folgender Arbeitsgang: Man oxydiert mit einer wäßrigen, salzfreien Perjodsäurelösung und beseitigt den Überschuß an Perjodsäure und die entstandene Jodsäure durch Neutralisation mit $Ba(OH)_2$-Lösung. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit 2—3 ml Wasser gewaschen. Zurückbleibende geringe Reste von oxydiertem Jod reduziert man durch tropfenweise Zugabe einer neutralen 2%igen Na_2SO_3-Lösung unter Umschütteln nach Ansäuerung des Filtrats mit 1 ml 2 n H_2SO_4. Das Ende der Reaktion erkennt man an der völligen Entfärbung der Lösung. Die gebildete Jodwasserstoffsäure entfernt man durch Zusatz einer 0,5%igen Ag-acetatlösung, bis keine weitere Ausfällung mehr sichtbar ist. Nach dem Filtrieren wäscht man mit Wasser, bis das Filtrat ein bestimmtes Volum erreicht hat. Von diesem benutzt man 0,5 ml zur Bestimmung. Man muß mit einem Fehler von —5% rechnen.

Die Bestimmung der Pentosen mit dem Reagens von M. Bial[2] war Gegenstand einer systematischen Untersuchung von G. L. Miller, R. H. Golder und Elisabeth E. Miller[3]. Es handelte sich darum, die für die Bestimmung günstigste Zusammensetzung des Reagenses zu ermitteln, das aus einer Lösung von Orcin in eisenhaltiger Salzsäure besteht und für das in der Literatur voneinander abweichende Herstellungsvorschriften angegeben sind. Zu erstreben ist eine Zusammensetzung, welche die stärkste Färbung, die kleinste Empfindlichkeit der Färbung gegen Änderungen der Versuchsbedingungen, rasche Farbentwicklung und kleine Leerwerte ergibt. In den Versuchen wurden die Konzentrationen der drei Bestandteile des Reagenses und außerdem die Erhitzungsdauer variiert und die jeweils erhaltenen Farbintensitäten bei Anwendung gleichbleibender Mengen Ribonucleinsäure (0,1 ml 0,1% wäßriger Lösung) als Testsubstanz und gleichbleibendem Gesamtflüssigkeitsvolumen (2 ml) gemessen. Es ergab sich, daß mit der Steigerung der Konzentration jedes der drei Bestandteile des Reagenses die Farbintensität der Lösung zunächst steigt, dann abnimmt. Die günstigsten Bedingungen liefert die von H. F. Drury[4] vorgeschlagene Reagenszusammensetzung. Danach sollen in 100 ml Flüssigkeit nach Vermischen mit der Probe 0,476 g Orcin, 0,047 g Eisenalaun und 21 g einer Salzsäure mit 44 g HCl in 100 ml Säure vorhanden sein. Die Erhitzungsdauer kann zwischen 30 und 60 min schwanken. Die Farbintensität steigt in dieser Zeit noch um 4%. Für Routine-Bestimmungen von *Ribonucleinsäure* kommt man mit der kürzeren Zeit aus, vorausgesetzt, daß Probe und Vergleichsstandard gleichartig behandelt werden. Orcin wird in alkoholischer Lösung angewendet. Der Alkohol beeinflußt die Resultate nicht. H. Freytag.

[1] Egriwe, E.: diese Z. **110**, 22 (1937).

[2] Dtsch. med. Wschr. **1903**, Nr. 27; vgl. diese Z. **42**, 798 (1903).

[3] Analytic. Chemistry **23**, 903 (1951). Institute for Cancer Research and Lankenau Research Institute, Philadelphia, Pa.

[4] Arch. Biochem. **19**, 455 (1948).

Zur Bestimmung von Glucose in Gegenwart von Maltose haben LOUISE LANG-PHILLIPS und M. L. CALDWELL[1] das auf der Reduktion von Kupferacetat beruhende Verfahren von F. W. ZERBAN und L. SATTLER[2] zu einer schnell durchführbaren Halbmikromethode umgestaltet. Das ausgeschiedene Kupfer(I)-oxyd wird dabei mit angesäuerter Jodid-Jodatlösung in Gegenwart von Oxalsäure wieder zu zweiwertigem Kupfer oxydiert und der Jodüberschuß mit Thiosulfat titriert. Unter den angewandten Reaktionsbedingungen reduziert Maltose viel weniger Cu^{++} als Glucose, aber immerhin noch soviel, daß ihr Einfluß berücksichtigt werden muß. Hierzu stellt man sich Eichkurven mit Lösungen her, die abgestufte bekannte Mengen von Glucose und Maltose enthalten. Der ungefähre Maltosegehalt ergibt sich, wenn man die in Glucose-Äquivalenten ausgedrückte Differenz zwischen einer Gesamtzuckerbestimmung mit alkalischer Hypojoditlösung und einer Glucosebestimmung nach der neuen Methode mit 2 multipliziert.

Ausführung: 2 ml Zuckerlösung mit 2—6 mg Glucose vermischt man in einem Reagensglas mit 1 ml Kupfersulfatlösung (69,3 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ im Liter) und 2 ml Natriumacetatlösung (500 g $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$ im Liter; p_H 8,7—8,8) und stellt 20 min in siedendes Wasser. Nach dem Abkühlen gibt man rasch hintereinander 3 ml Jodid-Jodat-Lösung (5,40 g KJO_3 + 60 g KJ + 0,25 g NaOH im Liter), 1 ml etwa 4 n Schwefelsäure und 2 ml gesättigte Kaliumoxalatlösung hinzu und läßt unter öfterem Schütteln stehen, bis alles Cu_2O oder zwischendurch entstandenes CuJ verschwunden ist (mindestens 30 min). Zuletzt spült man in einen ERLENMEYER-Kolben über und titriert mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung. Die Differenz im Thiosulfatverbrauch gegen eine mitangesetzte Blindprobe ohne Zucker entspricht dem Zuckergehalt. F. NEUMANN.

Die Methode zur Bestimmung von Glucosamin nach L. A. ELSON und W. T. J. MORGAN[3] wurde in verschiedenen Einzelheiten von J. P. JOHNSTON, A. G. OGSTON und J. E. STANIER[4] modifiziert. Parallelbestimmungen von freiem Glucosamin der gleichen Materialprobe nach dem ursprünglichen Verfahren ergaben Differenzen bis zu 6% in den Resultaten. Die beträchtlichsten Fehler entstehen beim Übertragen und Verdünnen der Probelösungen, beim Erhitzen in offenen Reagensgläsern, durch Verluste an Acetylaceton und schließlich infolge Schwankungen der Temperatur und der Dauer in den verschiedenen Ausführungsstadien der Bestimmung. Die Fehlerquellen sind bei der folgenden Ausführungsform der Bestimmung möglichst ausgeschaltet.

Ausführung: Wenn Glucosamin mit Hyaluronsäure verbunden ist, so hydrolysiert man 1 ml der Lösung von 10—80 μg Glucosamin-Gehalt mit 1 ml 8 n Salzsäure, indem man das Gemisch in einer 12 cm langen und 0,8 cm breiten Pyrexröhre einschmelzt und 4 Std lang im siedenden Wasserbad eingetaucht beläßt. Nach dem Abkühlen zentrifugiert man, um Spuren der Lösung vom zugeschmolzenen Ende zu entfernen, das dann geöffnet wird. Zur Entfernung des Chlorwasserstoffs und zwecks Eindampfens zur Trockne bringt man die geöffnete Röhre in einen mit festem NaOH gefüllten Exsiccator und evakuiert. Zur Lösung des Rückstands fügt man 1 ml destilliertes Wasser und dann 0,5 ml einer frisch bereiteten Lösung von 0,2 ml Acetylaceton in 10 ml 0,5 n Na_2CO_3-Lösung. Man schmelzt die Röhre erneut zu, erhitzt 60 min wie vorher im siedenden Wasserbad, kühlt in Eis, zentrifugiert und öffnet. Enthält die zu untersuchende Probe von vornherein

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1172 (1951). Columbia University, New York, N. Y.

[2] Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **10**, 699 (1938); vgl. diese Z. **125**, 296 (1943).

[3] Biochemic. J. **27**, 1824 (1933); vgl. diese Z. **103**, 376 (1935).

[4] Analyst (Lond.) **76**, 88 (1951). Department of Biochemistry Oxford. Vgl. auch A. G. OGSTON und J. E. STANIER: Biochemic. J. **46**, 364 (1950).

freies Glucosamin, so beginnt die Bestimmung mit der Acetylacetonbehandlung. Der Inhalt der Röhre wird nun mit Hilfe einer PASTEUR-Pipette in einen 5 ml-Meßkolben übergeführt. Die Röhre wird 3mal mit insgesamt 2,9 ml aldehydfreiem Äthanol nachgewaschen. Man verschließt den Kolben und vermischt. In einem Thermostaten erwärmt man durch Tauchen 3 min auf 37° C. Hierauf fügt man 0,5 ml EHRLICHS Reagens zu (0,8 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 30 ml aldehydfreiem Äthanol und 30 ml konz. Salzsäure) und füllt auf 5 ml mit Äthanol auf. Man beläßt weitere 60 min im Thermostaten und mißt dann die Extinktion bei 535 mμ mit dem Spektrophotometer. Der Vergleich erfolgt gegen eine Standard-Glucosamin-Probe, die der Acetylacetonbehandlung unterworfen wird. 14 Parallelproben von Glucosaminhydrochlorid von je 30 μg Glucosamin ergaben für die Einzelbestimmung eine Standardabweichung von 1,9% vom Mittelwert.

Zur Frage der Trennung von Adipin- und Sebacinsäure führten J. HASLAM und M. CLASPER[1] neue Versuche aus, welche gegenüber W. S. WISE[2] ihre früher[3] gegebene Ansicht erhärten sollen, daß es sich bei dem Trennungsvorgang um eine „stöchiometrische Extraktion" handle. Das Verfahren besteht darin, daß man dem Säuregemisch gerade die der vorhandenen Adipinsäure äquivalente Menge Lauge zusetzt und dann in einem kontinuierlichen Extraktor mit Äther unter ständigem Zufluß des frischen Extraktionsmittels extrahiert. Sebacinsäure geht quantitativ in den Äther über, während Adipinsäure als Natriumsalz quantitativ in der wäßrigen Phase verbleibt. Die neuen Versuche bestätigen den glatten Trennungsverlauf. Es ist unwahrscheinlich, daß dieser Trennungserfolg nur auf Unterschieden in den Teilungskoeffizienten der Adipin- und Sebacinsäure beruhen sollte, wie WISE meint. Man muß vielmehr annehmen, daß die sogenannte stöchiometrische Extraktion mitbeteiligt ist.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Aconit- und Itaconsäure beschreiben K. LAUER und S. M. MAKAR[4]. Sie beruht auf der Titration der Lösung dieser Säuren in Gegenwart eines geringen H_2SO_4-Überschusses mit Permanganat, das gegen diese Säuren gestellt ist, bei Siedetemperatur. Die empirische Methode ist brauchbar zur raschen Bestimmung der Aconit- und Itaconsäure in *Melassen, Gärungsflüssigkeiten und rohen Aconitaten.*

Standardisierung der $KMnO_4$-Lösung: Etwa 0,03 g reine Aconitsäure in 25 ml destilliertem Wasser werden mit etwa 5 ml konz. H_2SO_4 versetzt, zum Sieden erhitzt und dabei mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung titriert. Der Endpunkt der Titration ist deutliche bleibende Rosafärbung. Der Standardtiter entspricht dem Quotienten aus Einwaage und $KMnO_4$-Verbrauch in Millilitern.

Technische Aconitate: Zu etwa 0,1 g Ca-Mg-aconitat, das durch Waschen mit Äthanol von färbenden Beimengungen gereinigt wurde, fügt man 25 ml destilliertes Wasser und 10 ml konz. H_2SO_4, erhitzt zum Sieden und titriert mit nach obiger Weise eingestellter $KMnO_4$-Lösung. Das ausfallende $CaSO_4$ stört hierbei nicht.

Aconitsäure in Melasse: Etwa 200—300 g Melasse verdünnt man mit 5 Teilen Wasser, enteiweißt wie üblich mit Wolframsäure, filtriert und wäscht und verfährt dann wie folgt: Ein Filtratanteil, etwa 0,03—0,1 g Aconitsäure enthaltend, wird mit neutraler Pb-acetatlösung behandelt, bis kein Niederschlag mehr entsteht.

---

[1] Analyst (Lond.) **75**, 688 (1950). Imperial Chemical Industries Limited, Plastics Division, Welwyn Garden City, Herts.

[2] Analyst (Lond.) **75**, 219 (1950); vgl. diese Z. **133**, 314 (1951).

[3] CLASPER, M., und J. HASLAM: Analyst (Lond.) **74**, 470 (1949); vgl. diese Z. **131**, 470 (1950).

[4] Analytic. Chemistry **23**, 587 (1951). Institute of Chemical Technology, Farouk I University, Alexandria, Ägypten.

Man filtriert und wäscht mit destilliertem Wasser. Hierauf durchlöchert man das Filter und wäscht den Niederschlag quantitativ in ein kleines Becherglas. Das Pb fällt man mit H_2S aus, filtriert, wäscht, vereint das Filtrat mit den Waschwässern, säuert stark mit konz. H_2SO_4 an und titriert wie beschrieben.

Bestimmung eines Aconit-Itaconsäure-Gemisches: Man trennt die beiden Säuren auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Quecksilber(I)-salze. Von diesen ist das Itaconat in Wasser löslich, das Aconitat unlöslich. Man erhitzt das Lösungsgemisch der beiden Säuren (20 ml) zum Sieden und versetzt aus einer Bürette tropfenweise mit einer gesättigten $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung solange, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Nach dem Abkühlen filtriert man ab und wäscht den Niederschlag mit destilliertem Wasser. Das Filter wird hierauf durchlöchert, der Niederschlag quantitativ in ein Becherglas gebracht, 25 ml destilliertes Wasser und 5 ml konz. H_2SO_4 werden hinzugefügt und außerdem 2 ml konz. HNO_3, um das Hg(I)-Ion zu oxydieren. Nach 1 Std ermittelt man mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung die Aconitsäuremenge. Zum Filtrat setzt man zur Bestimmung des Itaconats tropfenweise aus einer Mikrobürette 0,1 n Salzsäure zu, bis kein Hg(I)-Niederschlag mehr auftritt, fügt etwas Zimmermann-Reinhardt-Lösung zu, um die störende Cl^--Ion-Wirkung auszuschalten, und titriert die siedende Lösung mit Permanganat.

Neue Farbreaktionen zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von niederen Pyridinhomologen beschreibt E. F. G. Herington[1]. *Nachweis der Pyridinbasen*: Gewisse Phenole liefern mit Chloroform und der Pyridinbase in Gegenwart von Na-äthylat charakteristische Färbungen. Für analytische Zwecke brauchbar sind die Färbungen mit Phenol selbst, ferner mit p-Chlorphenol oder Thiophenol. Phenol ermöglicht einen empfindlichen Nachweis von γ-Picolin in β-Picolin und 2,6-Lutidin. Mit p-Chlorphenol kann man β-Picolin nachweisen, und Thiophenol eignet sich für verschiedene Basen. Die Reaktionsfärbungen ändern sich bei Zusatz von Wasser und Chloroform in für die einzelnen Basen kennzeichnender Art. Die mit einem Pyridinbasengemisch erhaltenen Färbungen entsprechen nicht der Summe der von den einzelnen Bestandteilen bewirkten Färbungen. Die Reagenzien eignen sich daher nicht zu quantitativen Arbeiten.

Ausführung der Nachweise: Man fügt zu 1 ml Reagenslösung, die 25 g Phenol oder 20 g p-Chlorphenol in 1 l Chloroform enthält, 0,05 ml der Pyridinbase und 1 ml Na-äthylat (5 g Natrium in 1 l Äthanol), erwärmt im offenen Reagensglas 10 min auf 80° C und kühlt ab. Durch Zugabe von 1 ml Chloroform und 10 ml Wasser und Schütteln ändert sich die Färbung erneut. Der Nachweis mit Thiophenol erfolgt, indem man 1 ml Reagens (2 ml Thiophenol + 10 ml Chloroform) mit 0,05 ml der Pyridinbase und 1 ml Na-äthylat (50 g Natrium in 1 l Äthanol) versetzt und das Gemisch 1 Std stehen läßt. Erwärmen muß unterbleiben, da z. B. beim β-Picolin die Färbung durch Erwärmen zerstört wird. Der Ausfall der verschiedenen Farbreaktionen ist in Tab. 1 (S. 228) wiedergegeben.

Mit Phenol können noch 0,0005 ml γ-Picolin deutlich erkannt werden.

Nachweis von γ-Picolin in β-Picolin oder 2,6-Lutidin: 1 ml Reagens (280 g Phenol/l Chloroform), 0,5 ml der Pyridinbase und 1 ml Na-äthylat (50 g Na/1 l Äthanol) werden 10 min auf 80° C erwärmt. Nach Zusatz von 1 ml Chloroform und 10 ml Wasser und Schütteln gibt 0,1 Vol% γ-Picolin in 2,6-Lutidin Purpurfärbung, während die gleiche β-Picolin-Menge in γ-Picolin mehr eine Scharlachfärbung zum Unterschied von dieser Base liefert und eine bräunliche Färbung nach Chloroform- und Wasserzusatz. Mit einer einzelnen Base erhält man unter den hier angewendeten Bedingungen folgende Färbungen (siehe Tab. 2).

[1] Analyst. (Lond.) **76**, 90 (1951). Chemical Research Laboratory, Teddington.

Quantitative Bestimmung von γ-Picolin und von β-Picolin. Versetzt man 0,001 ml irgendeiner Pyridinbase mit 5 ml einer Lösung von 50 g 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol in 1 l Alkohol auf 100° C, so erhält man eine Purpurfärbung. Diese ist bei γ-Picolin am stärksten. Fügt man zu 1 l der Reagenslösung noch 40 g Acetamid, so gibt nur γ-Picolin eine Purpurfärbung. Ist aber neben γ-Picolin noch α-Picolin oder

Tabelle 1.

Reagens	Pyridinbase	Färbung	nach Zugabe von Chloroform und Wasser
Phenol	Pyridin a	hell rötlich-orange	gelb
	α-Picolin (b)	hell rötlich-orange	farblos
	β-Picolin (c)	schwach orange	farblos
	γ-Picolin (d)	purpurfarben	klares Blau
	2,6-Lutidin (e)	hellgelb	farblos
	Reagens allein	hellgelb	farblos
p-Chlorphenol	a	rosa	hellgelb
	b	hellbraun	farblos
	c	rot	farblos
	d	blauviolett, dann grau	grau purpur
	e	gelb	hellgelb
	Reagens allein	hellgelb	hellgelb
Thiophenol	a	rot	rot
	b	rötlich braun	rot
	c	stark rot	orange
	d	stark blaugrün	stark grün
	e	hellorange	gelb
	Reagens allein	hellorange	farblos

2,6-Lutidin zugegen, so vertieft sich die durch γ-Picolin bewirkte Färbung beträchtlich, und zwar steigt die Farbintensität in Anwesenheit der 50fachen Menge α-Picolin auf das Doppelte, in Anwesenheit der 50fachen Menge 2,6-Lutidin sogar auf das 8fache. Man kann diese Störungen ausschalten, wenn man dem Reagens von vornherein einen großen Überschuß an 2,6-Lutidin zusetzt. Dann läßt sich

Tabelle 2.

Base vgl. obige Tabelle	Färbung	Färbung nach Chloroform- und Wasserzusatz
a	orangerot	gelb
b	braun	braun
c	rot	hellgelb
d	tiefpurpur	purpurblau
e	rötlich orange	hellgelb
Reagens selbst	hellgelb	hellgelb

γ-Picolin neben Pyridin, α-Picolin und 2,6-Lutidin bestimmen. — *Zur Bestimmung von β-Picolin in Gemischen* dient die Beobachtung, daß beim Erhitzen der mit dem obigen Dinitrobenzol-Acetamid-2,6-Lutidinreagens versetzten Lösung mit Natriumäthylat die durch γ-Picolin erhaltene Färbung sehr geschwächt wird, während β-Picolin eine rotbraune Lösung liefert. Man mißt die Farbe gegen eine Lösung, der

man ebensoviel γ-Picolin zusetzt, wie die zu untersuchende Lösung enthält. — Wegen der Einzelheiten in der Durchführung der quantitativen Bestimmungen sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Über das Verhalten des Ring- und Seitenkettenstickstoffs von heterocyclischen Verbindungen bei der Mikromethode nach KJELDAHL führte MARGHERITA MARZADRO[1] Untersuchungen aus. Die Versuche ergaben, daß man mit der nachstehend beschriebenen Abänderung der Methode von A. FRIEDRICH[2] den *Seitenkettenstickstoff* allein genau bestimmen kann: Man versetzt 2—4 mg Substanz mit etwa 3 mg rotem P und 1 ml HJ-Säure (D 1,7) und kocht 30 min lang gelinde. Der Hals des Aufschlußkölbchens wird mit 7—8 ml bidestilliertem Wasser abgespült, der Inhalt mit 2 ml konz. H_2SO_4 versetzt und 1 Std in starkem Sieden gehalten. HJ und J destillieren hierbei völlig ab. Dann fügt man etwa 10 mg Hg-acetat und etwa 70 mg K_2SO_4 zu und kocht erneut 30 min lang. Nach Abkühlung verdünnt man mit einigen Millilitern bidestilliertem Wasser und destilliert nach Zugabe von 17 ml einer Lösung, die 35% KOH und 5% $Na_2S_2O_3$ enthält. Das NH_3 fängt man in bidestilliertem Wasser auf, ergänzt je nach erwarteter NH_3-Menge auf 50, 100 oder 200 ml und versetzt mit 1 ml NESSLER-Reagens. Man photometriert mit dem PULFRICH-Photometer (Filter S 43[3]). Leerproben sind erforderlich.

Von den gleichen Substanzen wurde der *Gesamtstickstoff* nach der Methode von DUMAS-ZIMMERMANN[4] bestimmt. Zieht man von den so gewonnenen Gesamtstickstoffwerten die Werte nach der vorbeschriebenen Methode ab, so erhält man die Werte für den *Ringstickstoff*.

Es zeigte sich nun, daß auf Grund beider N-Bestimmungen eine Abgrenzung zwischen Verbindungen mit „stabilem" und „angreifbarem" N-haltigem Ring möglich ist, und daß dies von Art und Stellung der Substituenten abhängt. Aus solchen N-Bestimmungen, ausgeführt an 25 Pyridin-, Chinolin- und Isochinolinderivaten (Amino-, Amido-, Nitro-, Nitroso- und Azoverbindungen, Dinitrohydrazinen, Osazonen und Oximen), konnten die Regeln abgeleitet werden, daß bei Veraschung mit H_2SO_4 unter den vorbeschriebenen Bedingungen der *Ring N von Pyridin-, Chinolin- und Isochinolinverbindungen nicht in* NH_3 *übergeführt wird*, wenn kein Substituent vorhanden ist, wenn die Substitution nur am Benzolring stattfand, wenn die Substituenten des heterocyclischen Ringes durch ein C-Atom an den Ring, ohne Rücksicht auf die Stellung, gebunden sind, wenn eine OH-Gruppe in 4-Stellung oder ein Halogenatom in 3-Stellung zum Ring-N vorliegt. *Der Ring N wird quantitativ als* NH_3 *abgespalten*, sofern eine NH_2-Gruppe oder ein Halogenatom in Orthostellung zu ihm vorhanden ist. Hierzu wird eine theoretische Erörterung gegeben. H. FREYTAG.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Literatur. R. HERRMANN: *Handbuch der landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik (Methodenbuch), Bd. 3: Die Untersuchung von Futtermitteln.* PH. E.

---

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 671 (1951). Istituto Superiore di Sanità, Roma. Rc. Ist. super. Sanità **13**, 702 (1950).

[2] Z. physiol. Chem. **216**, 68 (1933); vgl. diese Z. **100**, 427 (1935).

[3] MARZADRO, M.: Ann. chim. appl. **35**, 231 (1945).

[4] ZIMMERMANN, W.: Mikrochem. **31**, 42 (1943).

Malkomesius †: *Chemische Untersuchung von Futtermitteln, neubearbeitet von* K. Nehring. G. Claus †: *Mikroskopische und biologische Untersuchung von Futtermitteln, neubearbeitet von* H. Kummer *mit einem Anhang von* A. Stählin. XVIII, 230 Seiten mit 4 Abbildungen. Zweite Auflage. Neumann Verlag Radebeul und Berlin 1951. Preis Halbleinen DM 15,—.

Das im Auftrage des Verbandes Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten herausgegebene Buch enthält zunächst die von diesem Verbande festgelegten Methoden, darüber hinaus aber auch andere brauchbare Methoden. Der erste Teil, der die chemischen Untersuchungsmethoden abhandelt, ist zu einem weitgehenden Abschluß gelangt, während vom zweiten Teil über die mikroskopische und biologische Untersuchung die Verfasser selbst betonen, daß noch eingehende vergleichende Untersuchungen über die mitgeteilten Methoden nötig sind. Während daher im ersten Teil gegenüber der ersten Auflage nur geringfügige Änderungen vorgenommen wurden, ist der zweite Teil weitgehend verändert worden.

Zunächst ist den beiden Teilen ein gemeinsamer Abschnitt über die Probenahme und die Behandlung der Proben vorangestellt. Im ersten Teil ist der Abschnitt über allgemeine Untersuchungsverfahren durch Vorschriften über die Bestimmung von Wasser in Ölsaaten und Getreide sowie durch Tabellen für die Zuckerbestimmung ergänzt. Im Abschnitt über besondere Untersuchungsverfahren sind Angaben über die Bestimmung der Stärke in Kartoffeln, die Untersuchung der Amidfutterstoffe, die Bestimmung des p_H-Wertes und der Ameisensäure in Grünfutter sowie der Königsberger Schlüssel zur Beurteilung der Gärfutter neu aufgenommen.

Die mikroskopisch-biologischen Untersuchungsmethoden werden nunmehr durch einen im allgemeinen einzuhaltenden Untersuchungsgang eingeleitet. Darauf werden Vorprüfungen besprochen, an die sich der Abschnitt über die Hauptprüfung auf Echtheit und Reinheit anschließt. Der dann folgende Bericht über qualitative und quantitative Untersuchungsmethoden wurde durch Angaben über Futtermittel tierischer Herkunft sowie über Mischfuttermittel ergänzt, die bei der steigenden wirtschaftlichen Bedeutung der Mischfuttermittel besonders zu begrüßen sind. Dann folgen die Untersuchungen im ultravioletten Licht und die Prüfung auf Frischezustand, die durch die eingehendere Besprechung der bakteriologischen Verfahren und durch die Aufnahme chemischer und anderer Methoden erweitert wurde. Auch diese Ausgestaltung ist besonders zu begrüßen. Neu ist der Abschnitt über die Untersuchung der Wirtschaftsfuttermittel sowie der Anhang über die botanische und mikroskopische Untersuchung von Magen- und Kropfinhalt.

So liegt ein Band vor, der überaus zu begrüßen ist und daher in die Hand aller derjenigen gehört, die mit diesem Fachgebiet zu tun haben. Erwünscht wäre es, wenn der vorgesehene Atlas über die Mikroskopie der Futtermittel bald erscheinen würde.

R. Herrmann: *Handbuch der landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik (Methodenbuch), Bd. 7*: Walter Fischer: *Die Untersuchung von Pflanzenschutzmitteln.* VII, 116 Seiten. Zweite Auflage. Neumann Verlag Radebeul und Berlin 1951. Preis Halbleinen DM 13,50.

Im Rahmen des vom Verbande Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten herausgegebenen Methodenbuches ist der Band über die Untersuchung von Pflanzenschutzmitteln nunmehr in zweiter Auflage erschienen. Bei der sprunghaften Entwicklung, die dieses Gebiet erlebt, und bei der großen wirtschaftlichen Bedeutung des Pflanzenschutzes für unsere Ernährung ist dieses Erscheinen sehr zu begrüßen. In alphabetischer Reihenfolge werden die Bestimmung und der Nachweis einer großen Zahl der in Frage kommenden Stoffe besprochen. Dabei werden auch Verfahren zur Bestimmung von Eigenschaften erörtert, die für die praktische Anwendung von Pflanzenschutzmitteln von besonderem Wert

sind, wie z. B. Benetzungsfähigkeit, Verstäubbarkeit usw. Vor allem wurden einfache, schnell durchzuführende Methoden mitgeteilt, wenn ihre Genauigkeit dem Zweck genügt. Auch die Spurensuche wird eingehend erörtert, außerdem wird immer wieder die wichtigste Originalliteratur angegeben. So ist ein Buch entstanden, das von den in Frage kommenden Kreisen sehr begrüßt werden wird und weite Verbreitung finden wird. A. Gehring.

Über die Anwendung der chromometrischen Gasanalyse zur technischen Untersuchung von Gasen und Flüssigkeiten berichtet K. Grosskopf[1]. Das Verfahren beruht auf den sogenannten Gasprüfröhrchen, die man in der Gewerbehygiene zur Spurensuche von toxischen Gasen, z. B. CO in der Atmosphäre, benutzt. Dabei wird das Gas mittels einer doppelt wirkenden Kolbenpumpe durch ein Röhrchen gesaugt, wobei einem Kolbenhub ein definiertes Volumen, nämlich 75 ml für 1 Doppelhub, entspricht. Das Röhrchen enthält ein Indicatorreagens, das auf ein indifferentes gekörntes Trägermaterial imprägniert ist und das die Anwesenheit des betreffenden Gases durch Farbreaktion anzeigt. Die ursprünglich nur für den qualitativen Nachweis bestimmten Röhrchen eignen sich auch zu quantitativen Bestimmungen, bei welchen die Gasanteile auf etwa 10% genau festgestellt werden können. Diese Genauigkeit ist für Zwecke der Gewerbehygiene meist ausreichend. Folgende Beispiele für die Anwendung der Röhrchen werden beschrieben:

Bestimmung des Wassergehaltes der Luft. Als Farbreaktion dient die Dispersitätsgradänderung einer gelben Selen-Modifikation, die sich in Gegenwart von Wasser in ein tiefrot gefärbtes Sol umwandelt. Dispersionsmittel für das gelbe Selen ist Schwefeltrioxyd, das auf Kieselgel sorbiert wird. Die Ausmaße des Röhrchens sind so abgestimmt, daß bei einer Gasmenge von 20 Pumpenhüben (1,5 Liter) 1 mm Verfärbungszone genau 1 mg Wasser/l Luft entspricht. Die erhaltenen Werte stimmen mit den psychrometrisch festgestellten Werten befriedigend überein. Der Meßbereich liegt zwischen 1 und etwa 100 mg/l Feuchtigkeit. Ganz ähnlich lassen sich andere Gase, z. B. *Benzol, Alkohol, Nitrosegas, CS_2, H_2S, CO, SO_2, NH_3, Hg-Dampf, bestimmen.* — *Bestimmung des Benzolgehaltes in Vergasertreibstoffen.* Zum Nachweis von 1—50 mg Benzol/l dient eine Nitrierungsreaktion, zum Nachweis kleinerer Gehalte (0—8 mg/l) die Formaldehyd-Schwefelsäure-Reaktion. (Das Reagens ist Paraformaldehyd, in Schwefelsäure und Dimethylsulfat gelöst.) Man verdampft genau 1 ml des Treibstoffs in einer 10 l-Flasche mit doppelt durchbohrtem Stopfen und saugt das Gas daraus so lange durch das Röhrchen, bis die Farbänderung der Reaktionsschicht einer Farbvergleichsschicht in bezug auf Farbton und Intensität genau entspricht. Innerhalb gewisser Grenzen ist die Gaskonzentration umgekehrt proportional dem Hubvolumen und kann dann rechnerisch ermittelt werden, außerhalb der Grenzen benutzt man eine Eichkurve.— *Bestimmung des Benzolgehaltes von Schmierölen.* Man gibt die Probe in eine Waschflasche mit Sinterboden, die auf 20° temperiert wird, und schließt das Prüfröhrchen an. Aus dem festgestellten C_6H_6-Gehalt des durchgesaugten Gases kann der Partialdruck des Benzols nach den Gasgesetzen berechnet werden. Da das Henry-Daltonsche Gesetz der Gaslöslichkeit gilt, läßt sich aus dem Partialdruck die Konzentration des Benzols in der flüssigen Phase berechnen, wenn der Löslichkeitskoeffizient für die betreffende Temperatur bekannt ist. — *Bestimmung des Alkoholgehaltes wäßriger Lösungen.* Die Bestimmung erfolgt auf ähnliche Art unter Verwendung der Bichromat-Schwefelsäure-Reaktion als Nachweisreaktion.

Bei Untersuchungen über die Anwendung von Spürröhrchen zum Nachweis von Kohlenoxyd in Grubengasen verglichen W. Schuhknecht und H. Schinkel[2]

[1] Angew. Chem. **63**, 306 (1951). Chem. Abteilung des Drägerwerks Lübeck.

[2] Zeitschr. „Glückauf" **87**, 883 (1951).

zwei Typen von Spürröhrchen miteinander, nämlich das Dräger-CO-Spürgerät, Modell 16, und das im National Bureau of Standards in Anlehnung an Arbeiten von M. Shepherd[1] entwickelte Gerät (NBS-Spürröhrchen). Geprüft wurde, inwieweit die Anzeige der Spürröhrchen durch die in Grubengas vorhandenen höheren und ungesättigten Kohlenwasserstoffe beeinträchtigt wird. Durch das *Dräger-Röhrchen* sollen laut Bedienungsvorschrift 500 ml des zu prüfenden Gases in 1 min geleitet werden. In dieser Gasmenge liegt die Nachweisgrenze bei 0,002% CO. Methan stört gar nicht, Wasserstoff ist bis zu einer Konzentration von 10% ohne Einfluß. Die höheren Kohlenwasserstoffe bewirken mit steigendem Molekulargewicht wachsende Verfärbungen. Äthylen stört schon bei einer Konzentration von 1%. Durch Vorschalten eines Dräger A-Kohle-Röhrchens, eines größeren Röhrchens mit Kieselgel oder eines Röhrchens mit 20% Jodmonobromid und 80% Kieselgel werden die schweren Kohlenwasserstoffe beseitigt, so daß noch Grubengase mit einem Gehalt von 25% CH_4 (die dann immer auch größere Mengen an schweren Kohlenwasserstoffen enthalten) ohne Bedenken auf CO geprüft werden können. Das *NBS-Röhrchen* enthält eine Schicht Kieselgel (zur Entfernung störender Gase) und dahinter die Reaktionsmasse, die aus Palladiumsulfat, Ammoniummolybdat und Kieselgel besteht. Die beiden letzten Stoffe bilden gelbes Silicomolybdat, das unter der katalytischen Mitwirkung des Pd-Salzes durch CO zu Molybdänblau reduziert wird. In 100 ml Gas, die das Röhrchen in 1,1 min durchströmen, sind nach 1 min Wartezeit noch 0,002% CO an einem Grünstich der Masse zu erkennen. Der Nachweis ist also bedeutend empfindlicher als im Dräger-Röhrchen. Die Verfärbung erstreckt sich stets gleichmäßig über die ganze Masse. CH_4 und H_2 stören nicht, Äthan, Propan, Butan geben nur in hoher Konzentration (10%) bei Anwendung von 500 ml Gas geringe Verfärbungen, die ungesättigten Gase Äthylen und Propylen geben dagegen unabhängig von ihrer Konzentration dunkelblaue Verfärbungen, die aber zum Unterschied von der Verfärbung durch CO ringförmig auftreten. Unter Vorschalten des JBr-Silicagelröhrchens, das die ungesättigten Kohlenwasserstoffe bindet, kann man selbst konzentrierte Grubengase untersuchen. Die nach 1 min auftretenden Verfärbungen rühren dann von CO her, während sich nach einiger Zeit Farbringe von Kohlenwasserstoffen ausbilden können. A. Kurtenacker.

Die bei technischen Chlorierungsprozessen sich ändernden Konzentrationen des Chlors lassen sich mit Hilfe eines automatisch arbeitenden Chloranalysators, den F. J. Arbogast und R. H. Osborn[2] beschreiben, registrieren. Das Chlorgas wird aus dem Reaktionsraum heraus und durch eine Lichtabsorptionszelle (Probezelle) gesaugt. Ein Kondensator und Glasfenster verhindern, daß die aus Borsilicatglas bestehenden Fenster der Zelle durch mitgesaugte Produkte des Prozesses verunreinigt werden. Die Probezelle wird auf einer Temperatur von 45° C gehalten. Ein Druckregler hält das Gas während seiner photometrischen Bestimmung auf dem konstanten Druck von 460 mm Hg. Als Lichtquelle dient eine Wolframfadenlampe, deren Licht durch Filter so weit monochromatisiert wird, daß bei 4070 Å Maximalintensität vorhanden ist. Chlor absobiert in diesem Bereich noch genügend stark. Vor Eintritt in die Absorptionszelle wird das Licht der Lampe durch einen halbdurchlässigen Spiegel in 2 etwa gleich starke Lichtbündel geteilt. Ein Lichtbündel durchsetzt die Chlor enthaltende Probezelle und gelangt dann in eine Sperrschichtphotozelle, das zweite Lichtbündel wird von dem Spiegel in eine zweite Photozelle reflektiert. Beide Zellen sind gegeneinander geschaltet. Die sich dadurch ergebende

[1] Ind. Eng. Chem. **39**, 77 (1947).

[2] Analytic. Chemistry **23**, 950 (1951). Hercules Experiment Station, Hercules Powder Co., Wilmington, Del.

Spannungsdifferenz zwischen beiden Zellen ist ein Maß für den Chlorgehalt in der Probezelle. Sie wird durch einen Verstärker registriert, der einen Elektromotor in der Weise steuert, daß dieser durch entsprechend geschaltete Schiebewiderstände die jeweils auftretende Spannungsdifferenz zu reduzieren sucht. Die Stellung der Schiebekontakte wird auf einer Registriertrommel aufgezeichnet und gibt gemäß einer Eichkurve den Chlorgehalt an. Die Eichkurve ist bis zu Chlorgehalten von 40% linear. Der Fehler beträgt bei diesem Chlorgehalt rund $\pm$ 5%.

Alle Bauelemente der Apparatur sind aus in den USA erhältlichen, gegen Chlor beständigen Materialien gefertigt, bzw. gegen Chlor durch Anstriche geschützt.

R. Lang.

Zur colorimetrischen Kupferbestimmung in Kupfercyanidelektrolyten wird nach I. B. Rabinovič, S. J. Kaplanskij und N. A. Lebedeva[1] das Kupfercyanid-Komplexkation mit Schwefelsäure zersetzt, die Lösung mit Ammoni k neutralisiert und der Komplex $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ nach Trennung von Eisenhydroxyd mit einem visuellen Colorimeter oder photocolorimetrisch bestimmt. Die Messungen wurden in 4 Varianten durchgeführt: ohne Lichtfilter, mit grünem, gelbem und rotem Lichtfilter. Beim Arbeiten ohne Lichtfilter kann die colorimetrische Analyse in einem Konzentrationsgebiet von 0—0,35 g/l Cu durchgeführt werden. Bei Verwendung von Lichtfiltern erweitert sich der Bereich bis zu 0,50—0,55 g/l. Hierbei ist das Konzentrationsgebiet beim Arbeiten mit gelben und roten Filtern annähernd gleich, für grüne Filter ist es etwas breiter. Bei Verwendung von gelben und roten Filtern ändert sich die optische Dichte stark mit der Konzentration, wodurch die Analyse mit einer größeren Genauigkeit durchgeführt werden kann als beim Arbeiten mit grünen Filtern. — Zur photocolorimetrischen Bestimmung versetzt man 1 ml Elektrolytlösung mit 2 ml konz. Salpetersäure + 8 ml konz. Schwefelsäure und dampft die Lösung bis zur Bildung von weißen Nebeln ein. Nach dem Abkühlen wird mit 25 ml Wasser verdünnt, mit 25%igem Ammoniak bis zur dunkelblauen Färbung neutralisiert und danach noch 25 ml Ammoniak in Überschuß zugegeben. Die Flüssigkeit wird in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt und mit Wasser bis zur Marke verdünnt. Man schüttelt den Inhalt gut durch, filtriert durch ein Glasfilter und colorimetriert das Filtrat. Bei der visuellen Colorimetrierung werden 1,5 ml Elektrolytlösung genommen, welche zum Schluß auf 200 ml verdünnt werden. Dauer der Einzelanalyse 10 min.

A. Trofimow.

Zur gleichzeitigen Bestimmung von Calciumcarbid und freiem Kalk in metallurgischen Produkten machen P. Vignial und J.-L. Andrieux[2] von der Tatsache Gebrauch, daß CaO und CaC_2 in Äthylenglykol unter Bildung von Glykolat löslich sind, während andere in den metallurgischen Produkten vorhandenen Calciumverbindungen (Aluminat, Silicat) im unlöslichen Rückstand bleiben. Aus der Einwaage und der in Lösung gegangenen Calciummenge können die Gehalte an CaO und CaC_2 berechnet werden:

$$\%CaC_2 = \frac{800}{P}\,[(P-p) - 2{,}804\,N]; \quad \%CaO = \frac{700}{P}\,[3{,}205\,N - (P-p)].$$

P = Einwaage in mg; p = Unlösliches in mg; N = Zahl ml 0,1 n Maßlösung, die zur Ca-Bestimmung verbraucht wurden.

Man wägt 0,1—0,5 g der Probe schnell ab und trägt in ein Gefäß mit 20—50 ml Äthylenglykol, das 5% Zucker enthält, ein. Eventuell vorhandene Brocken werden im Reaktionsgefäß selbst zerkleinert. Man erhitzt 2 Std lang unter Umschütteln auf

---

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 747 (1950) [Russisch].

[2] Bull. Soc. chim. France **1951**, 124. École Nationale Superieure d'Electrométallurgie, Grenoble.

etwa 70°, filtriert durch Glasfritte, wägt den Rückstand nach dem Trocknen und bestimmt Calcium im Filtrat nach einer der üblichen Methoden titrimetrisch. Es wurden je 2 Proben von technischem Calciumcarbid und von Calciumcarbid enthaltenden Schlacken nach dieser Methode analysiert. W. Dewald.

Zur Bestimmung von Feinquarz in Mineralgemengen überprüfte G. A. Hunold[1] drei in der Literatur vorgeschlagene Verfahren und modifizierte sie soweit, daß sie sich zur Bestimmung von Quarzteilchen in Mineralstaub mit einer Korngröße von 0—50 μ, z. B. Trümmerstaub, bei Einwaagen von etwa 35—70 mg eignen.

A. *Borfluorwasserstoffsäure-Verfahren*, vorgeschlagen von W. R. Line und P. W. Aradine[2]. Vorschrift für die Herstellung der Borfluorwasserstoffsäure-(HBF_4)-Lösung: 10 g geschmolzene und fein verriebene Borsäure werden unter Eiskühlung in 25 ml 48%ige Flußsäure allmählich eingetragen; die Lösung wird danach auf dem Wasserbad bis auf 15 ml eingedampft. Die Säure soll eine Dichte von 1,45 (40—45% HBF_4) besitzen.

Man übergießt 35—70 mg Mineralstaub im Platintiegel mit 2,5 ml HBF_4-Lösung, 0,5 ml Phosphorsäure (D 1,39; 53%ig) und 2,5 ml 2 molarer Eisenchloridlösung zur Bindung geringer Mengen freiwerdender Flußsäure vorsichtig und erwärmt den Tiegel mit Inhalt während 48 Std auf 50° C; diese Temperatur soll genau eingehalten werden, um die Dissoziation der Borfluorwasserstoffsäure gleichbleibend niedrig zu halten. Wird die Lösung farblos, so muß erneut $FeCl_3$-Lösung hinzugefügt werden. Die aus der Abb. 1 ersichtliche Versuchsanordnung

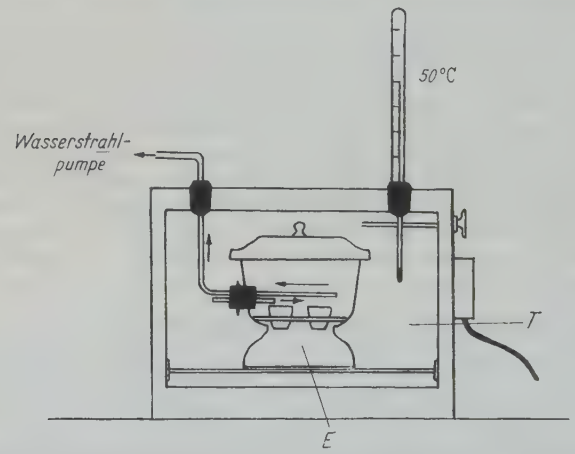


Abb. 1. Aufschluß mit Borfluorwasserstoffsäure. *T* elektr. Trockenschrank; *E* Exsiccator mit Aufschlußtiegeln und Absaugevorrichtung.

sorgt für Absaugung der während des Aufschlusses entstehenden Dämpfe. Nach 48 Std filtriert man das Reaktionsgemisch (Schleicher & Schüll Nr. 589[3]), wäscht den Rückstand auf dem Filter mit n Salzsäure und heißem Wasser, verascht, glüht und wägt. Die Löslichkeit des Quarzes in HBF_4 wird berücksichtigt durch Erhöhung des Wertes um den Faktor 0,34% pro Tag.

B. *Kaliumpyrosulfat-Verfahren*, vorgeschlagen von L. J. Trostel und D. J. Vynne[3]. Etwa 50 mg der Staubprobe gibt man zu einer Schmelze von 3 g

[1] Gesundheitsingenieur **71**, 298 (1950).
[2] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **9**, 60 (1937).
[3] J. Amer. Ceram. Soc. **23**, 18 (1940).

Kaliumpyrosulfat (Platinschale), erhitzt die Mischung vorsichtig bis zur Entwicklung von SO_3-Dämpfen, löst die erkaltete Schmelze in 100 ml heißem Wasser, macht mit NaOH-Plätzchen schwach alkalisch und erwärmt die Flüssigkeit während 30 min auf 85—90° C. Der verbleibende Rückstand wird filtriert (Schleicher & Schüll Nr. 589[3]), mit heißem Wasser und verdünnter Salzsäure gewaschen und nach dem Veraschen des Filters im Platintiegel geglüht und gewogen. Die Reinheitsprüfung des Quarzes erfolgt durch Abrauchen mit Flußsäure-Schwefelsäure.

C. *Phosphorsäure-Verfahren*, vorgeschlagen von H. Hirsch und W. Dawihl[1]. 35—50 mg Mineralstaub werden mit 10 ml vorher entwässerter Phosphorsäure (H_3PO_4, D 1,70, auf 250° C bis zum Aufhören der Blasenbildung erwärmt) in einem Platintiegel innerhalb 5 min auf 250° C erhitzt und während 10 min bei dieser Temperatur gehalten ($\pm 2°$). Der Tiegel soll von Beginn des Erhitzens an mit einem durchbohrten Uhrglas bedeckt sein, durch dessen Bohrung ein mit einem Quarzröhrchen als Korrosionsschutz versehenes Thermometer geführt wird. Nach Beendigung des Aufschlusses und Abkühlung auf 60° C wird die Reaktionsmasse mit destilliertem Wasser in ein Becherglas übergespült, auf etwa 100 ml gebracht, filtriert (Schleicher & Schüll Nr. 589[3]) und der Rückstand mit heißer 4%iger Salzsäure bis zum Verschwinden der Phosphat-Ionen ausgewaschen. Nach dem Veraschen des Filters wird der Rückstand im Tiegel geglüht, gewogen und anschließend mit Flußsäure-Schwefelsäure auf Reinheit geprüft.

Von den drei Methoden ist das Phosphorsäure-Verfahren am meisten zu empfehlen, weil es schnell und leicht auszuführen ist und wegen der sehr geringen Löslichkeit von Quarz in H_3PO_4 ohne Korrektur die besten Werte liefert[2]. Das Kaliumpyrosulfat-Verfahren beansprucht zwar ebenfalls eine kurze Aufschlußdauer, hat aber gegenüber den beiden anderen Methoden den Nachteil der etwas größeren Löslichkeit von Quarz in der Schmelze. B. Schühlein.

Zur Bestimmung von Quarz (freier Kieselsäure) in Silicaten wenden M. Gysin und D. Reelfs[3] die Methode von Trostel und Wynne[4] an. Dabei blieb Quarz zu 98,4 bis 98,7% im Rückstand, während Muskovit bis auf 0,6% und Chloritoid bis auf 2,57% in Lösung ging (auf Einschlüsse von Albit zurückgeführt). Die Analysen bekannter Mischungen von Quarz und Muskovit gaben richtige Ergebnisse. Albit dagegen war nur zu 12,46% in Lösung zu bringen ($Na_2O + K_2O + CaO =$ $= 12{,}1\%$), während der Rest (wahrscheinlich die Gesamtmenge $SiO_2 + Al_2O_3$) im Rückstand blieb. — Daß sich die Analysenmethode auf Feldspäte (Albit, Oligoklas) und auch auf Zirkon nicht anwenden läßt, haben auch schon Trostel und Wynne selbst erkannt. W. Dewald.

Die photocolorimetrische Natriumbestimmung in Gläsern und Silicaten von A. I. Krupkin[5] beruht auf der Fällung des Natriums als Natrium-Zink-Uranylacetat und Überführung dieses Salzes in Kaliumuranylferrocyanid, das eine dunkelrote Färbung gibt mit einem Absorptionsmaximum im Gebiet von 400-420 mμ. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt 0,02 mg Natrium in 1 ml Lösung. Man versetzt 2 ml der zu untersuchenden Lösung mit 2 ml Alkohol und 1 ml Zinkuranylacetatlösung nach I. M. Kolthoff[6]. Nach Stehen über Nacht wird das gebildete

[1] Ber. Dtsch. keram. Ges. **13**, 54 (1932).

[2] Über eine neue Modifikation des Verfahrens ist in dieser Z. **135**, 77 (1952) berichtet.

[3] Arch. des Sci. (Genève) **4**, 245 (1951). Université de Genève. Institut de Mineralogie.

[4] J. Amer. Ceramic Society **23**, 18 (1940); vgl. das vorstehende Referat.

[5] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 31 (1950) [Russisch].

[6] Diese Z. **70**, 398 (1927).

Na-Zn-Uranylacetat abgesaugt, mit 0,5 ml Alkohol und dann 3—5mal mit einem Gemisch von 1 ml Alkohol und 2,5 ml Äther gewaschen. Der Niederschlag wird bei 60—80° in 10 ml 2%iger Essigsäure gelöst. Man bringt die Lösung in einen 100 ml-Meßkolben, fügt 1 ml 2%ige Schwefelsäure zu, verdünnt mit Wasser auf 90—95 ml, gibt 1 ml 20%ige Kaliumferrocyanidlösung zu, verdünnt bis zur Marke und photocolorimetriert nach 45 min unter Verwendung eines blauen Lichtfilters. Der absolute Fehler ändert sich nicht bei einer Schichtstärke von 10 mm in Grenzen von 0,02 bis 0,35 g Natrium in der Probe. Der relative Fehler für 0,02 und 0,05 mg ist bedeutend. K, Mg, Ca, Ba, Al und Pb im Verhältnis 5:1 zu Na stören die Bestimmung nicht.

Eine halbmikrochemische Methode zur Bestimmung der Basizität von Schlacken wird von B. A. Generozov[1] beschrieben. Auf Grund von chemischen Analysen wird die Basizität von Schlacken nach der Formel CaO/SiO_2 oder $CaO/(SiO_2 + P_2O_5)$ berechnet, indem man auf der Ordinate die Werte für CaO/SiO_2 und auf der Abszisse die Werte %CaO bzw. Milliliter 0,01 n Salzsäure aufträgt. Die Kurve wird auf Grund der Titration von bekannten Schlacken konstruiert. — 0,1 g feingemahlene Schlacke wird im 250 ml-Meßcylinder mit Wasser bis zur Marke übergossen, 8—10 min gut vermischt und dann filtriert. 25 ml Flüssigkeit werden in einem Erlenmeyer-Kolben mit 0,01 n Salzsäure in Gegenwart von 2 Tropfen eines Indicatorgemisches, bestehend aus gleichen Teilen 0,2%iger alkoholischer Lösung von Methylrot und 0,1%iger alkoholischer Lösung von Methylenblau titriert. A. Trofimow.

Bei der Bestimmung von Kieselsäure in fluorhaltiger Schlacke verflüchtigt J. Lamure[2] Fluor als Fluoborsäure, die flüchtiger ist als Fluokieselsäure. — Analysenmethode: 0,5 g der feingepulverten Probe werden in einer Porzellanschale mit 15 bis 20 ml heißer 25 bis 30%iger Überchlorsäure, in der bei 80° 0,5 g Borsäure gelöst wurden, übergossen. Dann wird fast auf Siedetemperatur erhitzt und auf dem Sandbad bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Nach Abkühlen und Zufügen einiger Milliliter Wasser wird das Eindampfen wiederholt. Dann wird mit 50 ml schwach überchlorsaurem Wasser verdünnt, 10 min auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, um die Perchlorate und überschüssige Borsäure zu lösen, heiß filtriert, mit sehr heißem Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Das Filter mit dem Rückstand wird im Platintiegel getrocknet, unter Zusatz einiger Tropfen Wasser und Schwefelsäure auf dem Sandbad verascht und auf 950° erhitzt. Nach Wägen wird unter Zusatz einiger Tropfen Wasser und Schwefelsäure mit Flußsäure abgeraucht und erneut auf 950° erhitzt; sodann wird zurückgewogen. — Die Werte fallen durchschnittlich um 0,5% zu niedrig aus. — Unlöslichmachen der Kieselsäure mit Salzsäure nimmt bedeutend mehr Zeit in Anspruch als die Behandlung mit Perchlorsäure. W. Dewald.

Zur Gesamtanalyse von Eisenhüttenschlacken bestimmen H. Schurk und N. Konopik[3] alle Bestandteile außer Kieselsäure maßanalytisch nach folgendem Verfahren: Im Filtrat von der Kieselsäure scheidet man Eisen, Aluminium und Phosphorsäure nach der Acetatmethode ab, löst den Niederschlag in Salzsäure und bestimmt in aliquoten Teilen der Lösung Eisen nach Zimmermann-Reinhardt, Aluminium bromatometrisch nach Fällung als Oxinat aus ammoniakalischer tartrat- und KCN-haltiger Lösung, Phosphat ebenfalls bromatometrisch nach Fällung als Phosphormolybdänsäure-Oxinverbindung. Im Filtrat vom Acetatniederschlag trennt man Mangan von Calcium und Magnesium durch doppelte Fällung mit Brom in ammoniakalischer Lösung und bestimmt Ca und Mg im

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 666 (1950) [Russisch].
[2] Chim. anal. **33**, 320 (1951). Institut catholique, Paris, Chimie générale.
[3] Österr. Chem. Ztg. **51**. 63 (1950). I. Chem. Labor. der Universität Wien.

Filtrat vom Manganniederschlag nach H. Flaschka[1]. Etwa anwesendes Sulfid wird in besonderer Einwaage jodometrisch bestimmt. Für die Manganbestimmung verwenden die Verfasser eine von ihnen ausgearbeitete Abänderung des Wismutatverfahrens von T. R. Cunningham und R. W. Coltman[2]: Man löst den Manganniederschlag mit schwefliger Säure, setzt etwas Salpetersäure (D 1,135) zu, erhitzt zum Sieden, gibt zur Voroxydation Natriumwismutat in kleinen Anteilen zu, kocht auf und nimmt den entstandenen Niederschlag von $MnO_2 \cdot aq$ bzw. die violettrote Permanganatfärbung mit einigen Tropfen schwefliger Säure wieder weg. Man kocht hierauf einige Minuten zur Entfernung von Stickoxyden, kühlt auf 12° C ab, verdünnt die Lösung mit Salpetersäure (D 1,135) so weit, daß nicht mehr als 0,1 g Mn in 100 ml Lösung enthalten ist, und setzt einen geringen Überschuß an Natriumwismutat (2,6 g je 0,1 g Mn) zu. Man schüttelt 1 min lang leicht, verdünnt mit dem gleichen Volumen kalten Wassers, filtriert durch ein Glasfilter G 4, wäscht mit kaltem Wasser und titriert mit 0,1 n arseniger Säure bis zum scharfen Farbumschlag Rot-Grün. — Die Gesamtanalyse kann in etwa 8 Std ausgeführt werden. A. Kurtenacker.

Zur Schnellbestimmung von Phosphat im Boden empfiehlt M. Dupuis[3] die Molybdänblaumethode in folgender Ausführung. 1 g trockene Erde schüttelt man mit 7 ml Extraktionslösung (für adsorbiertes P_2O_5 0,03 Mol NH_4F + 0,025 Mol HCl im Liter, für adsorbiertes + säurelösliches P_2O_5 0,03 Mol NH_4F + 0,1 Mol HCl im Liter) 1 min bei gewöhnlicher Temperatur, filtriert, gibt zu 1 ml Filtrat 6 ml Wasser, 2 ml Ammoniummolybdatlösung (15 g Salz in 1 Liter 3,5 n Salzsäure), 1 ml Zinn(II)-chloridlösung (0,12 g Salz + 0,3 ml konz. Salzsäure mit Wasser auf 100 ml verdünnt) und mißt nach 5 min die Farbstärke. Auf stark kalkhaltige Böden ist die Methode wegen des zu geringen Säuregehaltes der Extraktionslösung nicht anwendbar. F. Neumann.

In Zusammenhang mit der Bestimmung von Stickstoff in Weizenblättern nach der Kjeldahl-Methode stellte D. W. Roberts[4] vergleichende Versuche über die katalytische Wirksamkeit von K_2SO_4, $CuSO_4$ und HgO beim Aufschluß an. Die Versuche ergaben die Überlegenheit des letztgenannten Katalysators, mit dem eine Aufschlußdauer von 3 Std für Weizenblätter und von 2 Std für Samen genügt. Bei Anwendung von HgO als Katalysator wird anorganischer Nitratstickstoff quantitativ mitbestimmt, wenn die Probe einen Überschuß an Kohlenhydrat enthält. Eine vorhergehende Behandlung mit Salicylsäure oder ein Zusatz von Natriumhydrosulfit[5] ist nicht notwendig. Es wurden aber gewisse Unstimmigkeiten beobachtet, wenn der Stickstoff einmal in dem Probenmaterial direkt bestimmt wurde, das andere Mal zunächst eine Zerlegung in lösliche (Nitrat) und in Proteinfraktion vorgenommen wurde und die Fraktionen getrennt untersucht wurden. Die auf die letzte Art erhaltene Summe der Stickstoffwerte weicht etwas von dem unmittelbar erhaltenen Stickstoffgehalt ab. Zur Trennung der löslichen und der Proteinfraktion diente folgende Arbeitsweise: 50 Blätter (etwa 5 g) werden in kleine Stücke geschnitten, im Kjeldahl-Kolben mit 150 ml siedendem Wasser versetzt und unter Rückfluß 25 min gekocht. Nach etwa 1stündiger Abkühlung wird durch einen Gooch-Tiegel ohne Asbest (der N-haltige Bestandteile zurückhält und so Fehler von etwa 1% Gesamt-N verursacht) die Flüssigkeit abgetrennt. Den Blattrückstand

[1] Monatsh. Chem. (Wien) **80**, 506 (1949); vgl. diese Z. **132**, 47 (1951).

[2] Ind. Eng. Chem. **16**, 58 (1924); vgl. diese Z. **71**, 132 (1927).

[3] Ann. Inst. Nat. Rech. Agronom. Sér. A. **1**, 10 (1950).

[4] Canad. J. Res. Sect. C, **28**, 745 (1950). Department of Botany, University of Toronto, Toronto, Ont.

[5] Vgl. B. G. Šimek: Chem. listy **25**, 322 (1931).

und den Kolben wäscht man mit etwa 150 ml siedendem Wasser. Der Rückstand wird dann kjeldahlisiert und das Ergebnis als Protein-N berechnet. Die Lösung bringt man im Vakuum bei 40° C zur Trockne und bestimmt den N-Gehalt (löslicher N). Um N-Verlusten vorzubeugen, säuert man die Extraktflüssigkeit bis p_H 2,0 an. In ähnlicher Weise verfährt man mit Weizenkörnern und Keimlingen. 40 Stück (unzerkleinert) sind für eine Bestimmung erforderlich. Die Extraktionsdauer von 25 min führt keine Proteinhydrolyse herbei. Die Stickstoffbestimmung in den Fraktionen gibt in Summe um etwa 4% höhere Werte als die Bestimmung in der nicht fraktionierten Probe. Es wird vermutet, daß die Unstimmigkeiten durch den p_H-Wert beeinflußt werden, bei welchem die lösliche N-Fraktion eingedampft wird. Eine Beseitigung der Unstimmigkeiten gelang nicht.

Zu einer einfachen Mikrobestimmung des α-Amino- und Amidstickstoffs eignen sich nach M. Renard und Paulette Deschamps[1] bereits früher mitgeteilte Makro- und Halbmikroverfahren[2]. Sie gehen auf ein von P. Friedländer[3] mitgeteiltes Patent zurück, in dem beschrieben wird, daß *α-Aminosäuren*, wie *Glykokoll*, *Leucin* und *Asparaginsäure*, in Gegenwart eines Gemisches gleicher Teile von konz. Salzsäure und konz. Salpetersäure in guter Ausbeute die entsprechenden α-Chlor-carbonsäuren liefern. Dabei sollen N_2 und Cl_2 frei werden. Die Untersuchung dieser Umsetzung an α-Monoaminomonocarbonsäuren ergab aber folgenden Reaktionsablauf:

$$R-CHNH_2\cdot COOH + HCl + HNO_3 = R-CHCl\cdot COOH + N_2O + H_2O.$$

Das entwickelte Gas ist also Stickoxydul. Nur ein kleiner Teil desselben reagiert sekundär unter N_2-Entwicklung weiter, wodurch aber das Gasvolumen nicht geändert wird: $N_2O + 2\,HCl = N_2 + Cl_2 + H_2O$. Die Umsetzung erinnert sonach an die Zersetzung von NH_4NO_3. Das über einer 50%igen KOH-Lösung aufgefangene Gasvolumen entspricht genau dem α-Amino-N_2 der Aminosäure oder dem Amidstickstoff. Man bedient sich zur Ausführung der Mikromethode eines einfachen Apparates (Bild im Original), der aus einem CO_2-Entwickler aus Kohlensäureschnee besteht, der über einen fein regulierbaren Hahn an ein U-Rohr von 0,5 cm Durchmesser und 4 cm Höhe angeschlossen ist. Das andere Ende des U-Rohrs ist mit einem mit gesättigter $KHCO_3$-Lösung beschickten Gaswaschfläschchen verbunden, an das über einen Dreiwegehahn das 50%ige KOH-Lösung enthaltende Mikroazotometer angeschlossen ist. 2—5 mg Probe werden direkt in das U-Rohr eingewogen. Aus Mikropipetten fügt man 10 μl konz. farblose Salpetersäure (D 1,4) und 20 μl konz. Salzsäure (D 1,19) zu. Man verbindet das U-Rohr mit der Apparatur und verdrängt die Luft durch einen raschen CO_2-Strom; dann verlangsamt man ihn, prüft auf Luftfreiheit und taucht das U-Rohr unter Beibehaltung des CO_2-Stroms 45 min lang in ein Wasserbad von 70°. Nach Entfernung des Wasserbades beendet man die Überführung des entwickelten Gases mit dem gleichen langsamen CO_2-Strom. Das Volumen am Azotometer liest man nach 10—15 min ab. Die Berechnung erfolgt nach der Formel $\%\,N_2 = \frac{0{,}04492\ P\cdot V}{2\ T\cdot s}$, worin P den Barometerstand, V das aufgefangene Volumen, T die absolute Temperatur und s die Einwaage bedeuten. Nach dieser Methode läßt sich auch der N_2 von Sulfamiden bestimmen. Alle so erhaltenen Werte stimmen sehr gut mit den berechneten überein. H. Freytag.

---

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 665 (1951). Centre de microchim. analyt. et préparative, Chimie générale organique, Université de Liège.

[2] Renard, M.: Acad. roy. de Belge Bull. Classe des Sci. 5e sér. **31**, 219 (1945). — Renard, M., u. J. Médart: Bull. soc. roy. sci. Liège **11**, 409 (1949).

[3] Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, Bd. 14, S. 1435. Berlin: Springer 1926.

Für die spektrophotometrische Bestimmung der Linol- und Linolensäure nach T. P. Hilditch, R. A. Morton und J. P. Riley[1] bestimmten T. P. Hilditch, C. B. Patel und J. P. Riley[2] von neuem die Extinktionskoeffizienten der Ultraviolett-Absorptionsbanden, welche die Säuren nach der Isomerisierung mit Alkali geben. Beide Säuren wurden nach schon beschriebenen chemischen Methoden[1] aus natürlichen Ölen über die Tetrabromstearin- und Hexabromstearinsäure gewonnen. Linolsäurepräparate hoher Reinheit wurden durch wiederholtes Umkristallisieren aus linolsäurereichen Produkten nach dem Verfahren von J. B. Brown und J. S. Fränkel[3] zuerst aus Aceton bei — 60 bis — 70° C und dann aus Petroläther bei — 65 bis — 70° C erhalten. Die von R. W. Riemenschneider, S. F. Herb und P. L. Nichols[4] beschriebene Adsorptionsmethode eignet sich zur Isolierung reiner Linolensäure, wenn sie auf linolensäurereiche Konzentrate unter vorangehender Kristallisation bei tiefer Temperatur angewandt wird. Die so gereinigte Linolsäure ergab nach 60 min langem Isomerisieren mit Alkali bei 180° einen mittleren Extinktionskoeffizienten $E^{1\%}_{1\,cm}$ von 908 bei 234 mμ; der früher gefundene betrug 906. Die durch Debromieren hergestellte Linolensäure ergab eng an früher beobachtete sich anschließende $E^{1\%}_{1\,cm}$-Werte. Auf physikalischem Wege isolierte Linolensäure zeigte etwas abweichende Werte: Nach 15 min langem Isomerisieren bei 170° war $E^{1\%}_{1\,cm} = 555$ bei 268 mμ (früher 532), nach 60 min langem Isomerisieren bei 180° C ergab sich $E^{1\%}_{1\,cm} = 575$ bei 234 mμ (früher 568). Diese neuen Werte werden für die spektrophotometrischen Bestimmungen empfohlen. H. Freytag.

Zur Bestimmung von Xanthogenat und Trithiocarbonat *in Viscose* arbeiteten E. Schauenstein und E. Treiber[5] ein Verfahren aus, das auf Absorptionsmessungen im Ultraviolett beruht. Da die beiden Hauptabsorptionsbanden der beiden Stoffe scharf und genügend getrennt sind, ist eine Gehaltsbestimmung auf $\pm 10\%$ genau möglich. Betreffs der Einzelheiten und der genaueren Berechnung muß auf das Original verwiesen werden. W. Geilmann.

Lackfarbstoffe mit den üblichen Grundlagen an Calcium-, Barium-Strontiumsalzen und den sonstigen organischen Substraten lassen sich nach N. Ettelstein[6] mit *Äthylendiamintetraessigsäure* und halbverdünntem Alkohol zur Lösung bringen und auf ihren Farbstoffgehalt spektrophotometrisch prüfen, soweit keine sichtlichen Absorptionsstörungen vorliegen und die Lösungen dem Beerschen Gesetz folgen. Von den unlöslichen Rückständen von Talkum und TiO_2 benützt man die abfiltrierten klaren Lösungen.

Zu etwa 100 mg des Farbmusters in einem 250 ml Becherglas fügt man 7 ml der 10%igen Reagenslösung (25 g Äthylendiamintetraessigsäure in 165 ml 10%iger Natronlauge werden zu 250 ml mit Wasser gelöst), 3 ml 10%iger Natronlauge und 15 ml Wasser. Nach leichtem Erhitzen auf einer Heizplatte, bis das Muster gut durchfeuchtet ist, kocht man noch 2 min länger, nimmt dann den Becher vom Feuer, rührt ½—1 min, fügt 25 ml 95%igen Alkohol, darauf 100—150 ml Alkohol

[1] Analyst (Lond.) **70**, 68 (1945).

[2] Analyst (Lond.) **76**, 81 (1951). Universität Liverpool.

[3] J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1483 (1941).

[4] J. Amer. Oil Chem. Soc. **26**, 371 (1949).

[5] Melliand Textilber. **32**, 43 (1951). Institut für Theoretische und Physikalische Chemie der Universität Graz in Zusammenarbeit mit dem Forschungslaboratorium der Zellwolle Lenzing AG.

[6] J. Assoc. Off. agricult. Chemists. **34**, 792 (1951). Division of Cosmetics, Food and Drug Administration, Federal Security Agency, Washington 25, D. C.)

(1:1) hinzu und durchmischt gründlich. Man erhitzt dann wieder den bedeckten Becher bis unterhalb des Siedepunktes der Lösung und bis die Farbe vollständig gelöst ist. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur überführt man die Lösung in einen 250 ml-Meßkolben und füllt mit Alkohol (1:1), mit dem man auch nachspült, zur Marke auf. Man mißt dann spektrophotometrisch in gewohnter Weise. Die sonst übliche Titration mit Titaniumtrichlorid ist nicht möglich, da dessen Reduziereigenschaft durch Komplexon aufgehoben wird. H. Zellner.

Die Verseifung schwer verseifbarer Ester (Komplexester von Kolophonium) wird nach Untersuchungen von W. E. Shaefer und W. J. Balling[1] gemäß folgenden Vorschriften durchgeführt. Man verwendet als Reagens eine KOH-Lösung in Diäthylenglykol, die 0,8 n an Lauge ist und in 25 ml 2 ml Phenetol enthält. Zur Herstellung löst man Kaliumhydroxyd in wasserfreiem Diäthylenglykol durch 3stündiges Schütteln oder Schwenken bei Raumtemperatur, ohne zu erhitzen. Die Lösung ist dann völlig farblos und bleibt es bei Ausschluß von Sonnenlicht einige Wochen. Das Phenetol steigert die Lösungsfähigkeit des Reagenses und vermindert den Einfluß des Luftsauerstoffs.

Zur Ausführung der Verseifung verwendet man 300 ml-Erlenmeyer-Kolben aus alkalibeständigem Glas und Allihn-Kühler aus Borsilicatglas, mit Glasschliffen verbunden. Eine Einwaage von etwa 2 g, auf 0,001 g genau gewogen, wird im Kolben mit 25 ml Reagens versetzt. Man fügt etwas Siliciumcarbid (10 Maschen) hinzu und setzt den Kühler auf, dessen Schliff mit einigen Tropfen Diäthylenglykol versehen wird. Dann erhitzt man 2 Std lang auf einer Heizplatte. Die Reaktionstemperatur von etwa 175° C darf nicht überschritten werden, damit nicht durch Reaktion des Glykols mit Alkali Fehlwerte verursacht werden. Nach Beendung der Erhitzung gibt man von der Kühlerspitze aus soviel Äthylalkohol zu, daß einige Tropfen in den Kolben gelangen, der so mit Alkoholdampf gefüllt wird. Nun setzt man vorsichtig 25 ml neutralisierten Äthylalkohol zu und entfernt den Kühler. Der Kolben wird mit Stopfen versehen und einige Minuten in kaltem Wasser gekühlt. Man gibt Thymolblau zu, titriert mit alkoholischer n Salzsäure etwas über den Endpunkt und dann genau mit 0,25 n alkoholischer NaOH-Lösung auf den Endpunkt zurück, ohne den Säure- und Alkaliverbrauch zu messen. Hierauf versetzt man mit 10 Tropfen einer 0,5%igen alkoholischen Tetrabromphenolblaulösung. Mit 0,25 n alkoholischer Salzsäure titriert man die Lösung der Kaliumsalze auf Grünlichgelb, welche Färbung als Endpunkt gewählt wird. Ist das Reaktionsgemisch zu dunkel, so stellt man den p_H-Wert der Lösung auf 11 und titriert elektrometrisch auf p_H 3,5 zurück. Die Blindwerte werden in gleicher Weise bestimmt. Besonders erforderlich ist dies bei Anwesenheit von Carbonat und von Verunreinigungen, die durch die Reaktion des Glykols mit KOH verursacht werden. Die Blindwerte sind gewöhnlich kleiner als 1 ml 0,25 n alkoholischer Salzsäure. Aus dem so korrigierten Verbrauch an Salzsäurelösung errechnet sich die Verseifungszahl wie üblich.

Vorteile der Methode sind die Kleinheit der Blindwerte, die nur gelegentlich zu ermitteln sind, der Umstand, daß das verhältnismäßig viscose Reagens nicht genau gemessen werden muß, sowie die größere Genauigkeit und Übereinstimmung der Werte, die man dadurch erzielt, daß nur das während der Reaktion gebildete Kaliumsalz titriert wird. H. Freytag.

---

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1126 (1951). Hercules Experiment Station, Hercules Powder Co., Wilmington, Del.

Universität Innsbruck und Laboratorium der Synthesa K.G. Werk Zirl, Tirol.

Ein einfaches Gerät für Leitfähigkeitstitrationen.

Von

R. Weiner und L. Koller.

Mit 6 Textabbildungen.

(Eingegangen am 24. März 1952.)

Bei der Durchführung von Leitfähigkeits- (konduktometrischen) Titrationen handelt es sich darum, die Veränderung der Leitfähigkeit einer Lösung in Abhängigkeit von dem Volumen einer ihr zugesetzten Maßflüssigkeit fortlaufend zu bestimmen. Wenn durch die Vermischung der beiden Lösungen chemische Reaktionen ausgelöst werden, die eine deutliche diskontinuierliche Änderung der Leitfähigkeit der Mischung im Äquivalenzpunkt zur Folge haben, so ist die Methode im allgemeinen grundsätzlich für konduktometrische Indication des Endpunktes der Titration brauchbar. Es handelt sich demnach während der Titration stets nur um eine Bestimmung von Leitfähigkeitsänderungen, nicht aber um eine absolute Messung der Leitfähigkeit der Lösung. Wenn auch infolge der oft nur verhältnismäßig geringen Leitfähigkeitsänderungen ein ziemlich empfindliches Meßgerät erforderlich ist, so ist durch den Wegfall der Messung von absoluten Leitfähigkeitswerten doch eine weitgehende Vereinfachung des Meßgerätes möglich und auch die Herstellung eines selbst sehr großen Meßbereiches, der aber nie im Verlaufe einer einzigen Titration benötigt wird, ist ohne Schwierigkeiten und nennenswerte Kosten möglich. Das nachfolgend beschriebene Gerät wurde in erster Linie für die konduktometrische Titration von Kalium mit Perchlorat entwickelt, ist aber naturgemäß für sämtliche übrigen Titrationen ähnlicher Art äußerst brauchbar.

Die Messung der Leitfähigkeit erfolgt mit Hilfe der bekannten Wheatstoneschen Brückenanordnung. Anfänglich wurde ein Pontavi von Hartmann und Braun verwendet, wobei als Stromquelle ein einfacher Summer angeschlossen wurde und ein Telephon als Nullinstrument diente. Diese einfachste Anordnung wurde dann wie folgt laufend geändert und den besonderen Erfordernissen der konduktometrischen Titration angepaßt und so schließlich ein selbständiges, recht gut brauchbares Instrument entwickelt.

Zunächst wurde an Stelle des weniger brauchbaren Telephons als Nullinstrument eine Elektronenstrahl-Anzeigeröhre benützt, d. h. eine trägheitslose optische Anzeigung des Stromminimums. Dabei wurde eine Röhre EM 4 in Schaltung gemäß Abb. 1 (S. 242) verwendet.

Da die Empfindlichkeit jedoch ohne Vorverstärkung zu gering ist, wurde eine Verstärkerröhre EF 11 vorgeschaltet und weiterhin wurden die erforderlichen Heizspannungen, bzw. Gleichspannungen mit Hilfe

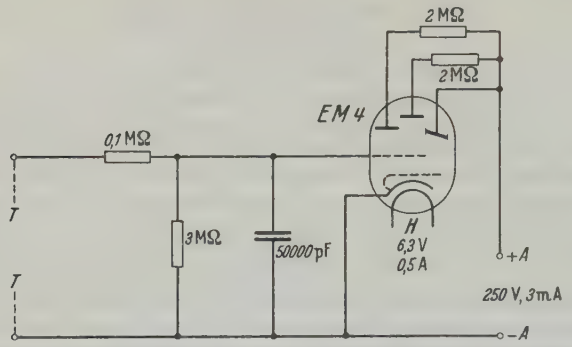


Abb. 1. Optisches Null-Anzeigegerät. *T* Telephonanschluß des Pontavi.

eines Transformators und einer Gleichrichterröhre aus dem 220 Volt-Wechselstromnetz entnommen. Vom Transformator wurde auch der Wechselstrom für die Messung am Pontavi selbst abgezweigt. Abb. 2 zeigt die Schaltung des Verstärkerteiles, Abb. 3 die des Netzanodenteiles. Die Anzeigeröhre EM 4 hat zwei Empfindlichkeitsbereiche. Der eine Sektor des magischen Auges reagiert grob, der andere fein. Beim Abgleichen der Brücke wächst daher bei Annäherung an das Minimum der eine dunkle Winkel rascher als der andere, bis bei Erreichung der Nullstellung die einander gegenüberliegenden dunkeln Winkel ein Maximum, die senkrecht dazu stehenden hellen ein Minimum erreichen.

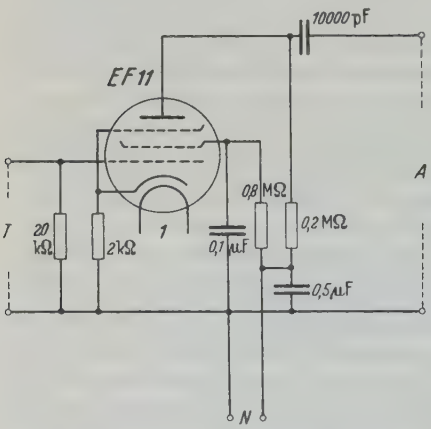


Abb. 2. Verstärkergerät. *T* Anschluß des Pontavi, *N* Netzanschlußgerät, *A* Anzeigegerät Abb. 1.

Es zeigt sich, daß die übliche Netzfrequenz von 50 Hertz keine genügende Genauigkeit der Messung verbürgt. Zudem wird bei dieser Frequenz auch die Platinierung der Elektroden ziemlich rasch inaktiviert. Aus diesem Grunde wurde als Stromquelle ein Röhrensummer gebaut, der eine variable Frequenz um etwa 800 Hz gab. Die Schaltung dieses Röhrensummers zeigt Abb. 4. Verwendet wurde eine Elektronenröhre mit großer Steilheit (7,5 mA/V), die Stahlröhre EF 14.

Das nun nur mehr als Brücke verwendete Pontavi wurde nun ebenfalls noch durch eine selbstgefertigte billige und für den vorliegenden Zweck besser geeignete Anordnung ersetzt. Vor allem handelt es sich, wie ein-

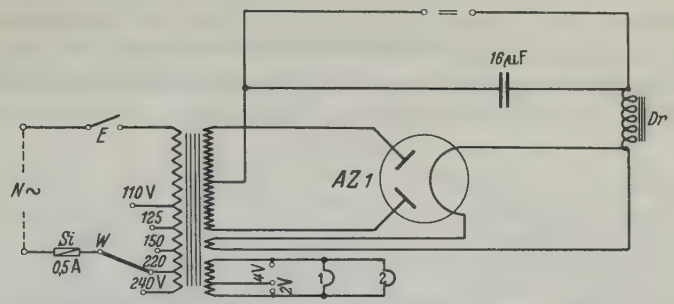


Abb. 3. Netzanode. *N* Wechselstromnetz, *W* Primärspannungswähler, *E* Einschalter.

gangs erwähnt, bei konduktometrischen Titrationen nicht um die Bestimmung des Absolutwertes der Leitfähigkeit, sondern lediglich um die Messung von Leitfähigkeitsänderungen. Das Pontavi besitzt einen gesamten Brückenwiderstand von 1,1 Ohm in Form von drei in Serie geschalteten Einzelwiderständen von 0,1, 0,9 und 0,1 Ohm, wovon der mittlere, größte, als regelbarer Widerstand ausgeführt ist. Für den vorliegenden Zweck genügte es, einen wesentlich geringeren Regelumfang zu besitzen, dafür ist ein viel höherer Gesamtwiderstand der Brücke zweckmäßig. Es wurden daher als Widerstände dreimal je 1000 Ohm in Serie verwendet, wovon der mittlere Teilbrückenwiderstand regelbar ist in Form eines billigen Kohledrehpotentiometers. (Besser wäre ein Metalldrehpotentiometer, das jedoch in dieser Dimension nicht zur Verfügung stand.) Der Drehwinkel des Potentiometers ist 270°, somit ist eine bequeme Einstellung und Ablesung auf einer Skalenscheibe ohne besondere Hilfsmittel, wie Differentialantrieb oder Ableselupe möglich. Der Meßbereich dieser Anordnung ist wohl wesentlich geringer als der des Pontavi, für die Zwecke der Leitfähigkeitstitration jedoch vollkommen ausreichend. Es ist nur darauf zu achten, daß die Einstellung des regelbaren Vergleichswiderstandes von Anfang an so erfolgt, daß eine Nachregelung während

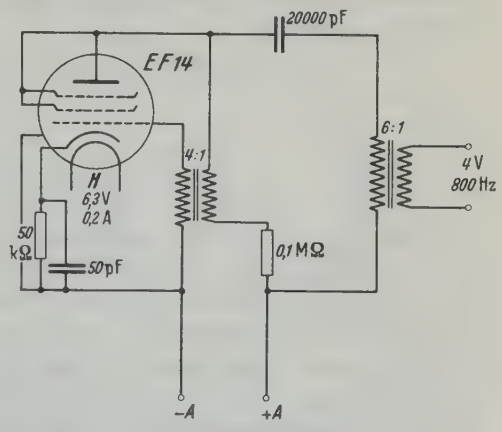


Abb. 4. Röhrensummer.

der Messung nicht erforderlich ist. Das ist an Hand eines orientierenden Versuches sehr leicht möglich. Es ist dann auch nicht notwendig, den Wert des Vergleichswiderstandes zu kennen und so kann ein kontinuierlich regelbarer Kohledrehwiderstand von etwa 15 kΩ als Vergleichswiderstand dienen. Die Schaltung der Brücke ist Abb. 5 zu entnehmen.

Elektromotorische Kraft E und innerer Widerstand R_i der Stromquelle, des Röhrensummers, lassen sich ermitteln durch Bestimmung der

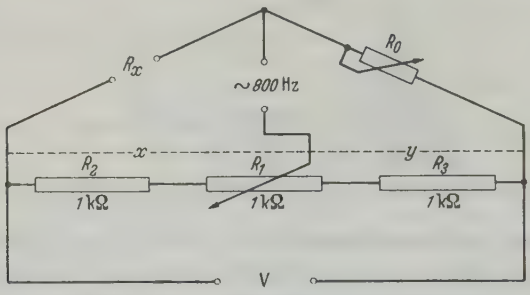


Abb. 5. Meßbrücke. V Anschluß des Verstärkergerätes.

Klemmenspannung U_1 und U_2 bei zwei verschiedenen äußeren Widerständen R_1 und R_2.

$$\frac{E}{R_1 + R_i} = \frac{U_1}{R_1} \qquad E = U_1 \frac{R_1 + R_i}{R_1} = U_2 \frac{R_2 + R_i}{R_2}$$

und daraus

$$R_i = \frac{U_2 - U_1}{\frac{U_1}{R_1} - \frac{U_2}{R_2}}.$$

Die Messung ergab bei $R_1 = 0{,}5$ kOhm $U_1 = 1{,}0$ Volt, bei $R_2 = 5$ kOhm $U_2 = 3{,}2$ Volt. Daraus ergibt sich für die elektromotorische Kraft $E = 4{,}24$ Volt und für den inneren Widerstand $R_i = 1{,}62$ kOhm.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, zur Steigerung der Empfindlichkeit eine zweite Verstärkerstufe vor die Anzeigeröhre zu schalten. Da aber in diesem Falle die Empfindlichkeit bei der Messung unter Umständen zu groß ist, so daß die Anzeigeröhre nicht mehr anspricht, wurde eine Empfindlichkeitsregelung vorgesehen durch Einbau eines Drehwiderstandes von 0,1 MΩ zwischen Steuergitter der zweiten Röhre und Masse.

Die erwähnten Einzelteile, wie Netzanode, Brückenanordnung, Zweistufenverstärker und Anzeigegerät wurden zu einem einzigen Gerät vereinigt, dessen gesamte Schaltung aus Abb. 6 ersichtlich ist.

Die Meßbrücke wurde bei verschiedenen Stellungen der Potentiometerskala mit Hilfe bekannter Vergleichswiderstände geeicht, wobei sich zeigte, daß die Widerstände der Brücke nicht streng linear verliefen. Auf Grund dieser Eichung wurde das Potentiometer mit einer Skala versehen, die in bekannter Weise unmittelbar den Quotienten der beiden

Brückenwiderstände angibt, wodurch sich eine wesentliche Vereinfachung vor allem bei Serienmessungen ergibt. Eine unmittelbare Auftragung der linearen Skalenteile würde zu beträchtlichen Fehlern führen und ist daher nicht zulässig. Die Meßgenauigkeit der Anordnung beträgt $\pm 0{,}5\%$.

Zusammenfassung.

Es wird ein mit einfachen Mitteln leicht selbst zu fertigendes Leitfähigkeitsmeßgerät speziell für Leitfähigkeitstitrationen beschrieben.

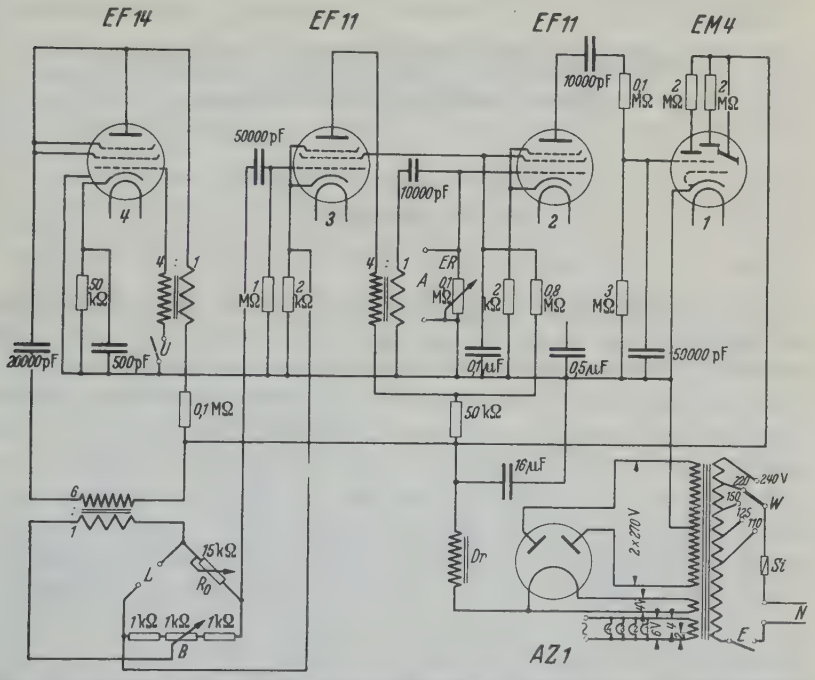


Abb. 6. Vollständiges Leitfähigkeitsmeßgerät. Anschlüsse: *L* Elektroden der Leitfähigkeitszelle, *A* Eingang des Anzeigegerätes (ermöglicht dessen gesonderte Verwendung, etwa zu absoluten Leitfähigkeitsmessungen), *N* Wechselstromnetzanschluß, *S* Schwachstrom 6 Volt Netzfrequenz für besondere Zwecke. Bedienungsknöpfe: R_0 Vergleichswiderstand, *B* Brückenpotentiometer, *ER* Empfindlichkeitsregler. Schalter: *E* Netzeinschalter, *W* Netzspannungswähler, *U* Umschalter bei selbständiger Benützung des Anzeigegerätes.

Das Gerät arbeitet nach dem Prinzip der WHEATSTONEschen Brückenschaltung. Eine Elektronenstrahlanzeigeröhre dient als visueller Nullanzeiger. Da dieser trägheitslos reagiert, ist eine schwingende Einstellung der Brücke möglich. Als Stromquelle dient ein Röhrensummer, der einen Wechselstrom von 800 Hz liefert. Die Meßspannung schwankt je nach der Größe des zu messenden Widerstandes zwischen 1,2 und 3,7 Volt. Durch Anwendung einer hochohmigen Brücke (3 kΩ) von der nur das

mittlere Drittel als Drehpotentiometer regelbar ist, und einer entsprechenden Schaltung wird die Stromdichte an den Elektroden des Leitfähigkeitsgefäßes auf einem für die Messung zweckmäßigen niedrigen Wert gehalten.

Dozent Dr. Ing. R. Weiner, Innsbruck, Freisingstraße 3.

Universität Innsbruck und Laboratorium der Synthesa K. G. Werk Zirl, Tirol.

Schnellanalytische Bestimmung von Kalium durch Leitfähigkeitstitration.

Von

R. Weiner und L. Koller.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 24. März 1952.)

Die analytische Bestimmung des Kaliums, wie der Alkalimetalle überhaupt, für betriebsanalytische Zwecke ist auch heute noch keineswegs ganz zufriedenstellend gelöst. Die fast stets erforderliche vorherige Abscheidung sämtlicher übrigen Kationen, die oft mehrere Fällungs- und Filtrationsvorgänge erforderlich macht, das zum Schluß notwendige Eindampfen verhältnismäßig großer Flüssigkeitsmengen beinhalten beträchtliche Fehlerquellen und bedingen einen beträchtlichenZeitaufwand. abgesehen davon, daß dafür entsprechend geschulte Arbeitskräfte eingesetzt werden müssen. Wohl stehen neuerdings ausgezeichnete Schnellmethoden zur Verfügung, wie etwa spektrographische und polarographische Verfahren, doch verlangen diese in allen Fällen die Anschaffung verhältnismäßig kostspieliger und empfindlicher Geräte und deren Bedienung erfordert, besonders bei gelegentlichen Störungen, weitgehende Spezialkenntnisse und Erfahrungen. Es liegt also durchaus das Bedürfnis nach einer raschen und einfachen und mit geringen Mitteln durchführbaren Schnellbestimmung des Kaliums vor, wobei es in sehr vielen Fällen auf besonders große Genauigkeit gar nicht ankommt, wenn nur die Analyse genügend rasch durchgeführt werden kann.

Als solche Schnellverfahren kommen, wenn die erwähnten polarographischen und spektrographischen Methoden ausscheiden, offenbar nur maßanalytische Bestimmungen in Betracht. An sich stehen für Kalium eine ganze Anzahl von Fällungsreagenzien zur Verfügung, von denen die wichtigsten erwähnt seien:

Kaliumchloroplatinat[1] scheidet für technische Zwecke wegen seiner Kostspieligkeit aus.

Kalium-Natrium-Kobalt(III)-nitrit (Fischersches Salz)[2]: Der Niederschlag setzt sich nur langsam ab, haftet an den Gefäßwänden und hat vor allem keine streng definierte Zusammensetzung. Er enthält je nach den Fällungsbedingungen in wechselnden Mengen folgende Verbindungen: $KNa_2Co(NO_2)_6$, $K_2NaCo(NO_2)_6$ und $K_3Co(NO_2)_6$. Die Methode ist daher wohl zur Ausfällung des Kaliums, nicht aber zu seiner quantitativen Bestimmung brauchbar[3].

Saures Kaliumtartrat[4]: Fällung mit saurem Natriumtartrat und Titration des abfiltrierten und in heißem Wasser gelösten Niederschlages mit Natronlauge. Wegen der Notwendigkeit des Fällens, Absetzens, Filtrierens und Wiederauflösens zeitraubend und außerdem nicht sehr genau.

Kaliumpikrat[5]: Fällung mit Pikrinsäure, Niederschlag abfiltrieren und glühen oder mit saurem Chininsulfat titrieren.

Kalium-Calcium-Eisen(II)-cyanid[6]: Die Fällung erfolgt mit überschüssigem Calcium-Eisen(II)-cyanid in alkoholischer Lösung, wobei der Überschuß des Fällungsmittels in einem aliquoten Teil durch potentiometrische Titration mit Zinksulfat bestimmt wird. Hierbei stören vor allem Ammonium und Barium und alle oxydierenden Ionen.

Kaliumperchlorat: Fällung von $KClO_4$ mit Perchlorsäure oder Natriumperchlorat. Wegen der Einfachheit und Billigkeit die am häufigsten angewandte gravimetrische Bestimmungsmethode für Kalium. Der Perchloratniederschlag wird entweder gewogen[7] oder nach Reduktion zu Cl-Ion auf argentometrischem Wege bestimmt[4].

Tetraphenyl-bor-kalium: Dieses schwerlösliche Kaliumsalz scheint sich nach den Untersuchungen von G. Wittig und Mitarbeitern[11], sowie von P. Raff und W. Brotz[12] recht gut für die gravimetrische, wie auch konduktometrische Kaliumbestimmung zu eignen. Seine Brauchbarkeit wird jedoch durch die schwere Zugänglichkeit des Fällungsreagenses (Tetraphenyl-bor-lithium) und dessen vermutlich höheren Preis stark eingeschränkt.

Verschiedene andere Fällungsreaktionen für Kalium haben nur Wert für qualitative Bestimmungen, da sie nicht quantitativ verlaufen.

Eine kritische Überprüfung der obigen Fällungsmethoden auf ihre Brauchbarkeit für maßanalytische Zwecke ergab, daß lediglich die Perchloratmethode hierfür geeignet sein könnte. Als Endreaktion kommt hierbei ein Farbumschlag nicht in Frage, da keine diesbezügliche Reaktion des Kalium- oder Perchlorat-Ions bekannt ist. Es lag daher nahe, den Endpunkt durch potentiometrische oder konduktometrische Methoden anzuzeigen. Die ersteren Versuche schlugen fehl, somit verblieb nur die Möglichkeit einer konduktometrischen Verfolgung des Titrationsverlaufes. In der älteren Literatur finden sich gelegentlich Hinweise auf die Möglichkeit, Kalium mit Perchlorsäure konduktometrisch zu titrieren. Genauere und vor allem praktisch brauchbare Angaben konnten aber nicht ausfindig gemacht werden und die Tatsache, daß eine solche konduktometrische Kaliumtitration nirgends angewandt wird, spricht dafür, daß eindeutig positive Ergebnisse mit ihr nicht vorliegen dürften, so daß eine Untersuchung lohnenswert erschien.

Beim Zufließen von Natriumperchlorat zu einer Kaliumchloridlösung haben wir folgenden Reaktionsverlauf:

$$K^+ + Cl^- + Na^+ + ClO_4^- = KClO_4 + Na^+ + Cl^-$$

Es treten zunächst lediglich Natrium-Ionen an Stelle der Kalium-Ionen. Entsprechend der etwas geringeren Beweglichkeit der Natrium-Ionen wird daher die Leitfähigkeit zunächst geringfügig abnehmen. Vom Äquivalenzpunkt an, wenn alles Kalium-Ion ausgefällt ist, wird durch weiteren Zusatz von Natriumperchloratlösung infolge des Zutrittes von Natrium- und Perchlorat-Ionen die Leitfähigkeit der titrierten Lösung dauernd beträchtlich erhöht und es zeigt sich somit der Äquivalenzpunkt durch einen Knick in der Leitfähigkeitskurve. Dabei ist es, wie auch sonst bei konduktometrischen Titrationen, keineswegs erforderlich, diesen Knickpunkt unmittelbar zu erfassen. Er kann ebenso extrapolatorisch als Schnittpunkt der beiden Äste der Kurve ermittelt werden. Für die Durchführung der Titration ist wegen der nicht besonders großen Leitfähigkeitsänderungen ein empfindliches Meßgerät erforderlich, das jedoch keine Absolutwerte, sondern nur den relativen Verlauf der Leitfähigkeit anzuzeigen braucht. Es wurde daher für den vorliegenden Fall ein leicht und billig selbst herzustellendes und für Leitfähigkeitstitrationen universell verwendbares Gerät entwickelt, das in der vorstehenden Abhandlung S. 241 beschrieben ist. Selbstverständlich ist jede andere Einrichtung zur Messung von Leitfähigkeiten oder deren Änderungen ebenfalls für diese Titration brauchbar.

Für die Durchführung der Titration befindet sich die Lösung in einem kleinen Becherglas, das in ein Temperaturbad (Dewar-Gefäß) eintaucht. Ein Rührer sorgt für gute Durchmischung. Die Temperatur wird durch ein in die Lösung tauchendes Thermometer mit Zehntelgradteilung kontrolliert. Die Elektroden bestehen aus zwei kurzen 0,5 mm dicken Platindrähten, die je in ein Glasröhrchen eingeschmolzen sind und 4 mm daraus hervorragen. Das eingeschmolzene Ende ist in üblicher Weise durch einen Quecksilberkontakt mit der Stromzuleitung verbunden. Die beiden Glasröhrchen sind durch Schlauchstücke zusammengehalten, so daß die Elektroden in konstanter Lage zueinander festgehalten sind. Die Maßflüssigkeit wird aus einer Mikrobürette zufließen gelassen. Bei Verwendung entsprechend gewählter Geräte (Elektroden, Rührer, Thermometer) ist es möglich, mit einem Becherglas von 25 ml Inhalt auszukommen, wobei der Flüssigkeitsinhalt etwa 10 ml beträgt, was für die Durchführung der Titration empfehlenswert ist.

Die jeweilige Messung der Leitfähigkeit kann nach Zugabe der Maßflüssigkeit. Unterbrechung des Rührvorganges und Absetzen des Niederschlages erfolgen, doch bedeutet dies jedesmal einen Zeitverlust von 1—2 min. Wenn die Rührung lebhaft genug erfolgt, um das Gemisch von Elektrolyt und Perchloratkristallen leitfähighomogen zu erhalten, kann auch während der Rührung gemessen werden, doch darf andererseits die Rührung nicht so lebhaft sein, daß Luftbläschen in die Lösung gewirbelt werden. Dies ist an einer deutlichen Unruhe der Messung leicht zu erkennen.

Die Elektroden werden in üblicher Weise platiniert[8]. Die Lebensdauer der Platinierung ist von der Stromdichte abhängig. Beim beschriebenen Geräte herrscht an den Elektroden eine Stromdichte von etwa 0,03 Amp/cm², wobei die Platinierung für etwa 50 Titrationen brauchbar bleibt und erst dann erneuert werden muß.

Die Genauigkeit der Titration wird um so größer sein, ein je kleinerer Anteil von Kalium-Ionen in Form von Perchlorat bezogen auf das insgesamt vorhandene Kalium beim Äquivalenzpunkt der Titration in

Lösung ist. Da die maximal mögliche Menge von Kalium gegeben ist durch die Sättigungskonzentration von KCl, so gibt das Verhältnis der Löslichkeiten von KCl und $KClO_4$ ein gewisses Maß für die erreichbare Genauigkeit der Titration. Dieses Verhältnis ist naturgemäß von Lösungsmittel zu Lösungsmittel verschieden und durch seine Bestimmung kann von vornherein ein Urteil über die Brauchbarkeit verschiedener Lösungsmittel gefällt werden. Je größer der Wert des Bruches Löslichkeit von KCl : Löslichkeit von $KClO_4$ ist, desto brauchbarer ist das Lösungsmittel. Es wurden daher einleitend Löslichkeitsuntersuchungen von KCl und $KClO_4$ in fünf verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt, und zwar in Wasser, Äthanol, Methanol, Glycerin und Aceton. Jeweils bei 20° und 0,5°. Die Ergebnisse sind für 20° in Tab. 1 und für 0,5° in Tab. 2 enthalten.

Tabelle 1. *Löslichkeitsverhältnisse von KCl und $KClO_4$ bei + 20° C.*

100 g Lösungsmittel lösen	Lösungsmittel				
	Wasser	Äthanol	Methanol	Glycerin	Aceton
g $KClO_4$	1,770	0,026	0,080	0,640	0,168
Millimol $KClO_4$	12,8	0,188	0,58	4,62	1,21
g KCl	36,6	0,157	0,47	7,43	0,013
Millimol KCl	491	2,08	6,3	99,7	0,175
$\frac{\text{g KCl}}{\text{g } KClO_4}$	38,4	11,1	10,8	21,6	0,144

Tabelle 2. *Löslichkeitsverhältnisse von KCl und $KClO_4$ bei + 0,5° C.*

100 g Lösungsmittel lösen	Lösungsmittel				
	Wasser	Äthanol	Methanol	Glycerin	Aceton
g $KClO_4$	0,724	0,026	0,088	0,368	0,212
Millimol $KClO_4$	5,22	0,19	0,635	2,66	1,53
g KCl	28,2	0,155	0,43	6,24	0,0104
Millimol KCl	378	1,54	5,8	83,6	0,14
$\frac{\text{g KCl}}{\text{g } KClO_4}$	72,5	8,12	9,1	31,4	0,091

Wie aus den Tabellen ersichtlich, ist der erwähnte Quotient g KCl : g $KClO_4$ bei Wasser am größten, und zwar bei 0,5° wesentlich größer als bei 20° wegen der Verschiedenheit der Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit von KCl und $KClO_4$. Da aber der absolute Wert der Löslichkeit in Wasser verhältnismäßig hoch liegt, was an sich unerwünscht ist wegen der in konzentrierten Lösungen recht beträchtlichen Wärmetönungen, die die Einstellung der Temperaturkonstanz nach jedesmaligem Titerzusatz verzögern, wurde versucht, durch Ermittlung einer geeigneten Mischung von Wasser mit einem der vier anderen Lösungsmittel, in denen

die beiden Salze erheblich weniger löslich sind, die Löslichkeiten herabzusetzen, wobei aber der Quotient nicht ungünstig beeinflußt werden soll. Es wurden daher 20, 40, 60 und 80% ige Gemische von Wasser mit Äthanol, Methanol, Glycerin und Aceton hergestellt und darin die Löslichkeiten von Kaliumchlorid und -Perchlorat wiederum bei 20° und 0,5° bestimmt. Auf Wiedergabe des umfangreichen Zahlenmaterials kann verzichtet werden. Die Löslichkeit in den Lösungsmittelgemischen liegt im

Tabelle 3. *Löslichkeitsverhältnisse in Lösungsmittelgemischen bei + 0,5° C.*

Gramm Lösungsmittel in 100 g Gemisch (Rest Wasser)	Wasser gemischt mit							
	Äthanol		Methanol		Glycerin		Aceton	
	m-Mol KCl	$\frac{KCl}{KClO_4}$	m-Mol KCl	$\frac{KCl}{KClO_4}$	m-Mol KCl	$\frac{KCl}{KClO_4}$	m-Mol KCl	$\frac{KCl}{KClO_4}$
0	378	72,5	378	72,5	378	72,5	378	72,5
20	205	57,3	197	52,6	302	66,7	271	48,3
40	128	46,8	97,8	33,1	224	60,8	126	14,3
60	51,8	24,9	45,8	24,4	169	52,9	66,5	7,34
80	12,2	11,7	16,3	22,2	129	43,1	12,3	1,43
100	1,54	8,2	5,8	9,1	83,6	31,4	0,14	0,09

allgemeinen zwischen denen der reinen Lösungsmittel, verläuft aber erwartungsgemäß nicht streng linear. Im Falle Wasser-Aceton ist bei etwa 60% Aceton ein starkes Maximum für die Löslichkeit von $KClO_4$ vorhanden. Perchlorat ist in einem weiten Mischungsbereich von Wasser und Aceton (25—75% Aceton) viel stärker löslich als in den reinen Lösungsmitteln. Tab. 3 gibt in übersichtlicher Weise die jeweilige Löslichkeit von KCl in Millimol KCl je 100 g Lösungsmittel und den Quotienten $gKCl/gKClO_4$ für 0,5°. Die Tabelle zeigt, daß mit der Abnahme der absoluten Sättigungskonzentration an KCl gleichzeitig auch das Löslichkeitsverhältnis von Chlorid und Perchlorat rasch abnimmt. Auf Grund dieser Ergebnisse empfiehlt es sich nicht, von Wasser als Lösungsmittel abzugehen und auch Gemische von Wasser mit anderen Lösungsmitteln bieten keine Vorteile. Am ehesten wären Glycerin-Wasser-Mischungen brauchbar, in denen der Quotient der Sättigungskonzentrationen langsamer abnimmt, doch sinkt dort auch die absolute Löslichkeit des Kaliumchlorids zunächst nur gering, so daß sich keine Vorteile ergeben. Als Arbeitstemperatur wird zweckmäßig 0° gewählt.

Kolthoff[9] berechnet, daß zur Erzielung guter Resultate zur Titration einer 0,001 n Lösung die Löslichkeit des Reaktionsproduktes kleiner sein soll als 0,00005 n. Für 0,01 n kleiner als 0,0005 n und für 0,1 n kleiner als 0,05 n. Dieser Wert stimmt etwa mit der Löslichkeit von $KClO_4$ in Wasser bei 0° überein, so daß die zu titrierende Lösung etwa 1 n sein sollte.

Die Forderung von Dutoit[10], wonach die Konzentration der Titrationslösung etwa 20- bis 100mal größer sein sollte als die der zu titrierenden

Lösung, ist wegen der Löslichkeitsverhältnisse hier nicht erfüllbar, da von dem leicht löslichen Natriumperchlorat, mit dem titriert wird, höchstens eine 8n Lösung hergestellt werden kann. Um die relativen Änderungen der Leitfähigkeit während der Titration nicht durch das Vorhandensein schnellwandernder H- oder OH-Ionen zu vermindern, sollen die Lösungen möglichst neutral sein.

Die Titration der Kaliumchloridlösungen geschah mit 7,5n $NaClO_4$-Lösung. Diese wurde durch Neutralisation von konzentrierter Perchlorsäure mit Natronlauge hergestellt. Titriert wurden jeweils 7,5 bzw. 15 ml Kaliumchloridlösung, und zwar wurde jeweils ein Fünftel der erforderlichen Maßlösung zugesetzt und nach Abkühlen der Reaktionslösung die Leitfähigkeit gemessen. Die für eine ganze Titration erforderliche Zeit beträgt etwa 15 min. Durch eine größere Anzahl von Titrationen wurde zuerst die Reproduzierbarkeit der Titrationsergebnisse untersucht. Dabei wurden sowohl 0,5n, wie 1n KCl-Lösungen titriert. Die Reproduzierbarkeit ist ausreichend. Sie ist erwartungsgemäß günstiger bei der Titration von 1n-Lösungen. Die Streuung der Titrationswerte beträgt $\pm 0{,}5\%$, was für konduktometrische Titrationen einen üblichen Genauigkeitsgrad darstellt. Infolge der nicht zu vernachlässigenden Löslichkeit des Kaliumperchlorats in Wasser von 0° ist eine von der Konzentration der zu titrierenden Lösung abhängige Lage des Schnittpunktes der beiden Äste der Kurven zu erwarten. Zur experimentellen Ermittlung dieser Abhängigkeit wurden sechs verschieden konzentrierte wäßrige KCl-Lösungen von 0,25n bis 3,5n titriert. Bei Konzentrationen der zu titrierenden Lösung über 3n verlaufen die Titrationskurven in der Nähe ihres Schnittpunktes nicht mehr geradlinig, so daß eine einwandfreie Bestimmung des Schnittpunktes durch Extrapolation nicht mehr möglich ist. Der am besten brauchbare Konzentrationsbereich liegt nach den Ergebnissen dieser Versuche zwischen 1n und 2n KCl-Lösung. Abb. 1 gibt einen typischen Verlauf einer solchen Titration von KCl-Lösung mit 7,5n $NaClO_4$-Lösung bei 0,5°, wobei als Abszissen die zugegebenen ml Maßflüssigkeit, als Ordinaten die Quotienten aus den beiden Brückenabschnitten aufgetragen sind.

Im Hinblick auf die Löslichkeit des Kaliumperchlorates in Wasser und die dadurch bedingten Fehlerquellen empfiehlt es sich, wie auch sonst in der Maßanalyse, die Titerlösung in gleicher konduktometrischer Weise auf eine bekannte Kaliumchloridlösung ähnlicher Konzentration einzustellen, wie die zur Untersuchung kommende Lösung besitzt. Bei stärker schwankenden Konzentrationen empfiehlt sich die Anfertigung eines Diagrammes, welches gestattet, aus dem Schnittpunkte der Titrationskurven jeweils sofort die entsprechend korrigierten Kaliumwerte abzulesen.

Um die konduktometrische Kaliumbestimmung auch für Trennungen anwenden zu können, soll die Lage und Reproduzierbarkeit des

extrapolierten Schnittpunktes der Titrationskurven möglichst wenig durch Fremdionenzusätze beeinflußt werden. Zur Untersuchung dieses Einflusses wurde eine Reihe von Titrationen von KCl-Lösungen mit Zusätzen wechselnder Mengen von Na-, NH_4-, Mg-, Ca-, Ba-, Al-, Fe-, Cu-Ionen als Chloride oder Sulfate durchgeführt, wobei die Zusätze in Mengen von ¼, ½, 1, 2, 3 usw. Äquivalenten je Liter bis zur jeweiligen Sättigungskonzentration in der Kaliumchloridlösung gegeben wurden. Durch Fremdionenzusätze wird die Reproduzierbarkeit ganz allgemein erheblich verschlechtert. Grob zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei

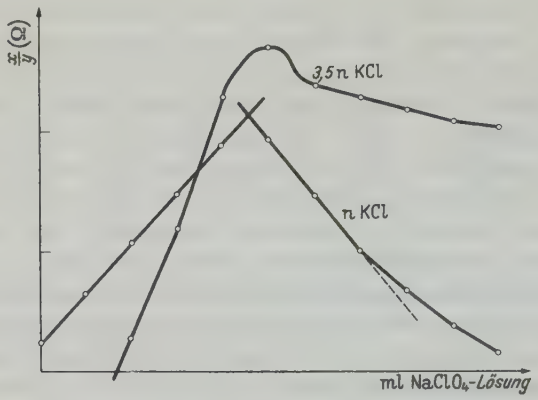


Abb. 1. Konduktometrische Titration von KCl mit $NaClO_4$-Lösung.

Fremdsalzzugaben bis etwa 1 Äquivalent je Äquivalent KCl die Genauigkeit der Titration etwa $\pm$ 2,5% beträgt, bei Fremdsalzkonzentrationen über 1 Äquivalent je Äquivalent KCl beträgt sie im Mittel $\pm$ 4%. Für grob technische Analysen kann das in vielen Fällen immer noch ausreichend sein. Ammonium-Ionen stören wegen der Bildung von schwer löslichem NH_4ClO_4 erwartungsgemäß stärker und bei ungefähr gleichem Gehalt der Lösung an Kalium- und Ammonium-Ionen ist die Titration bereits nicht mehr möglich.

Die bei der Umsetzung von gelösten Kalium- und Perchlorat-Ionen zu festem Kaliumperchlorat jedesmal freiwerdende Reaktionswärme bewirkt, daß nach dem Zusatz von Maßlösung eine Temperaturerhöhung des Gemisches eintritt. Diese wird nach Erreichung des Äquivalenzpunktes mehr oder weniger sprunghaft zurückgehen. Wenn die jeweils auftretenden Temperaturerhöhungen gegen die ml Maßflüssigkeit aufgetragen werden, müssen sich demnach ebenfalls zwei Gerade ergeben, deren Schnittpunkt den Äquivalenzpunkt darstellen soll. Es wurde auch eine Anzahl solcher thermometrischer Titrationen durchgeführt, die jedoch starke Streuungen aufwiesen und nicht die Genauigkeit konduktometrischer

Titrationen erreichen. Abb. 2 gibt eine solche thermometrische Titration von KCl wieder.

Einen Vorteil könnte die thermometrische Titration dann haben, wenn infolge hohen Fremdsalzgehaltes und dadurch stark erhöhter absoluter Leitfähigkeit der zu titrierenden Lösung die relativen Leitfähigkeitsunterschiede bei der konduktometrischen Titration zu gering werden, um genaue Titrationswerte zu ergeben. Für eine thermometrische Titration wäre der Fremdsalzgehalt belanglos. Vergleichsversuche konduktometrischer und thermometrischer Titrationen bei sehr hohem Fremdsalzgehalt ergaben, daß in Fällen, wo die konduktometrische Titration kaum mehr brauchbar war, mit thermometrischer Titration immerhin noch eine wenigstens grob genäherte Kaliumbestimmung möglich war, so daß unter Umständen auch diese auf einfachste Weise durchführbare Titration in Sonderfällen ein gewisses Interesse haben kann.

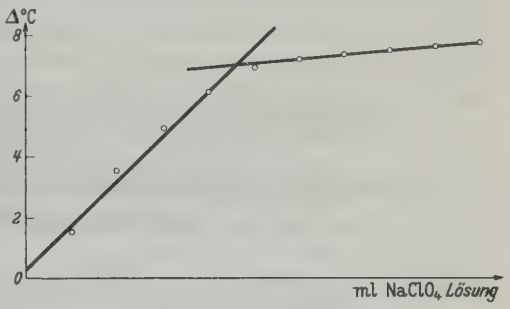


Abb. 2. Thermometrische Titration von KCl mit $NaClO_4$-Lösung.

Zusammenfassung.

Die Untersuchungen über die Möglichkeiten für eine Leitfähigkeitstitration von Kalium ergaben nach vorherigen Untersuchungen über die Löslichkeitsverhältnisse von Kaliumchlorid und Kaliumperchlorat in Wasser, Äthanol, Methanol, Glycerin und Aceton, daß die konduktometrische Titration von Kaliumchloridlösungen mit etwa 7n bis 8n Natriumperchloratlösung in wäßriger Lösung ohne Zusatz sonstiger Lösungsmittel innerhalb eines nicht zu weiten Konzentrationsbereiches von etwa 0,5n—2n KCl bei 0° mit guten Ergebnissen durchführbar ist. Bei geringerer oder größerer Konzentration verliert die Methode sehr bald stark an Genauigkeit und kann dann oft nur mehr zur reinen Information über den annähernden Gehalt der Lösung dienen. Ammoniumionen stören erwartungsgemäß bereits bei mittleren Konzentrationen (gleiche Konzentration wie die zu titrierende Lösung). Na, Mg, Ca, Ba, Al, Fe, Cu beeinträchtigen die Genauigkeit der Methode ebenfalls etwas, stören aber bei geringer Konzentration nicht nennenswert und gestatten auch bei mittleren Konzentrationen noch die angenäherte Bestimmung von Kalium in ihrer Gegenwart. Bei Konzentrationen im Bereich der Sättigung können sie die Kaliumbestimmung unmöglich machen. In solchen Fällen kann gelegentlich eine rein thermometrische Titration noch Anhaltspunkte über den ungefähren Gehalt der Lösung an Kalium geben.

Literatur.

[1] Siehe Treadwell: Lehrbuch der analytischen Chemie. — [2] Drushel, W. A.: Z. anorg. u. allg. Chem. **56**, 223 (1908); vgl. diese Z. **48**, 53 (1909). — [3] Strecker, W., u. A. Jungck: diese Z. **63**, 171 (1923). — [4] Strecker, W., u. A. Jungck: diese Z. **63**, 166, 175 (1923). — [5] Minovici, St., u. Al. Jonescu: Bull. Soc. Chim. din România **3**, 25 (1921); Chem. Zbl. **1921** IV, 735. — [6] Rauch, A.: Z. anorg. u. allg. Chem. **160**, 77 (1927); vgl. diese Z. **72**, 56 (1927). — [7] Schlösing u. Wense: Z. angew. Chem. **1891**, 691. — [8] Ostwald, Luther, Drucker: Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen. 5. Aufl., S. 607 (1935). — [9] Kolthoff, I. M.: diese Z. **61**, 176 (1922). — [10] Dutoit, in Tiede-Richter: Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie Bd. II 2, S. 968 (1925). — [11] Wittig, G.: Liebigs Ann. **563**, 118, 126 (1949). — [12] Raff P. und W. Brotz: diese Ztschr. **133**, 241 (1951).

Dozent Dr.-Ing. R. Weiner, Innsbruck, Freisingstraße 3 (Österreich).

Aus dem Institut für anorganische Chemie und Elektrochemie der Rheinisch-Westfälischen Techn. Hochschule Aachen.

Zur colorimetrischen Bestimmung des Magnesiums mit Titangelb.

Von

Oskar Glemser und Walter Dautzenberg.

Mit 8 Textabbildungen.

(Eingegangen am 17. April 1952.)

Zur colorimetrischen Bestimmung des Magnesiums wird seit einiger Zeit Titangelb[1, 2, 3] benützt. In alkalischer Lösung ist der Farbstoff gelbbraun; er wird aber in Gegenwart von Magnesium rötlich bis sattrot, je nach dem Verhältnis der Magnesium- und Farbstoffkonzentration. Der Grund für die Farbänderung soll nach Ginsberg[3] eine Adsorptionsverbindung zwischen dem kolloid gelösten $Mg(OH)_2$ und dem Farbstoff sein. Das Lambert-Beersche Gesetz kann also nicht gültig sein. Man muß deshalb aus Probelösungen bekannten Gehalts eine Eichkurve herstellen und damit die Versuchslösung vergleichen. Die Erfassung des Magnesiums ist nach unten begrenzt durch das Löslichkeitsprodukt von $Mg(OH)_2$, nach oben durch diejenige Magnesiumkonzentration, bei der das zugefügte Schutzkolloid nicht mehr ausreicht, die Koagulation des kolloid gelösten Magnesiumhydroxyds zu verhindern[2]. Mit den bis jetzt verwendeten Schutzkolloiden Glycerin, Stärke u. a. kann man bis zu etwa 2000 μg Mg/100 ml als $Mg(OH)_2$ in kolloider Lösung halten. Nimmt man aber Polyvinylalkohol[4] als Schutzkolloid, so läßt sich - - wie wir fanden — die obere Erfassungsgrenze bis auf 20000 μg Mg/100 ml steigern.

In der vorliegenden Arbeit haben wir verschiedene Einflüsse studiert, die bei der Magnesiumbestimmung mit Titangelb unter Verwendung von Polyvinylalkohol als Schutzkolloid von Bedeutung sind.

Apparatur und Reagenzien.

Apparatur und Reagenzien. Zu den Messungen wurde das Kompensationsphotometer der Firma Ernst Leitz, Wetzlar, verwendet.

Es wurden die im Handel erhältlichen, reinsten Reagenzien benützt; das Wasser stammte aus dem ganz aus Quarzglas hergestellten Bidestillationsapparat von HERAEUS.

1. Nachweis der Adsorptionsverbindung.

Koagulierte Niederschläge wurden röntgenographisch und im Elektronenmikroskop untersucht. Das Röntgenbild (Kupfer-kα-Strahlung) zeigt stark verbreiterte Basis-Interferenzen von $Mg(OH)_2$; außerdem fehlen die Pyramidenreflexe. Die $Mg(OH)_2$-Teilchen sind danach sehr klein und von ausgeprägt laminarem Habitus. Das elektronenmikroskopische Bild bestätigt diesen Befund. In einem zur Kontrolle aufgenommenen Beugungsdiagramm sind ebenfalls nur $Mg(OH)_2$-Linien zu erkennen. Es liegt demnach eine Adsorption des Farbstoffs an $Mg(OH)_2$ vor.

2. Einfluß der Alkalität auf die Extinktion.

Die Abhängigkeit der Extinktion von $Mg(OH)_2$-Farbstoff von der zugefügten Menge 2 n Natronlauge ist in Tab. 1 wiedergegeben. Man sieht, daß bei einer Zugabe bis 8 ml 2 n Natronlauge die Extinktion sich ändert und bei weiterer Zugabe konstant bleibt. Bei allen folgenden Messungen sind deshalb in 100 ml Lösung 10 ml 2 n Natronlauge enthalten.

Tabelle 1. *Einfluß der Alkalität auf die Extinktion.*

mg Mg / 100 ml	Extinktion bei Zugabe folgender Mengen 2 n Natronlauge				Schichtdicke
	2 ml	5 ml	8 ml	10 ml	
1,0	1,12	1,04	0,98	0,99	10 mm
10,0	0,83	0,77	0,68	0,67	1 mm

3. Einfluß des Ca-Gehaltes auf die Extinktion.

Obwohl Ca allein keine Reaktion mit Titangelb zeigt, geht in seiner Gegenwart die gelbrote Farbe der Adsorptionsverbindung nach tiefrot. Im Schrifttum[5] sind unterschiedliche Angaben über den erforderlichen Ca-Gehalt zu finden. Nach eingehenden Messungen ergab sich, daß ein Ca-Gehalt von 15 mg Ca/100 ml ausreicht; bei weiterer Zugabe ändert sich die Extinktion nicht mehr (vgl. Tabelle 2).

4. Bestimmung der günstigsten Titangelbmenge.

Der Farbton der Adsorptionsverbindung kann sowohl durch Veränderung der Magnesiumkonzentration, als auch durch Variation der Titangelbmenge beeinflußt werden. Für eine bestimmte Magnesiumkonzentration muß eine ausreichende Menge Titangelb vorhanden sein. Es darf

Tabelle 2. *Einfluß des Ca-Gehalts auf die Extinktion.*

mg Mg / 100 ml	Extinktion bei Zugabe von				Schichtdicke
	6 mg Ca	10 mg Ca	15 mg Ca	19,5 mg Ca	
1,0	1,10	1,02	0,96	0,97	10 mm
10,0	0,74	0,73	0,70	0,70	1 mm

jedoch kein zu großer Überschuß angewandt werden, da sonst die Extinktion zu hoch wird. Diese Verhältnisse lassen erkennen, daß durch richtige Wahl der Konzentration günstige Meßbereiche gefunden werden können. Man erhält dadurch einerseits steil ansteigende Eichkurven, wodurch die Meßgenauigkeit erhöht wird, andrerseits kann man so erreichen, daß die Winkelwerte in einen für das Auge günstigen Einstellbereich fallen, nämlich zwischen 10 und 30°. In Tab. 3 findet man für die Meßreihe 0,1—1,5 mg Mg/100 ml die Beeinflussung der Extinktion durch steigende Titangelbmengen.

Tabelle 3. *Einfluß der Titangelbkonzentration.*

mg Mg / 100 ml	Extinktion bei Zusatz folgender Titangelbmengen					Schichtdicke
	10 mg	12 mg	14 mg	16 mg	18 mg	
0,1	0,20	0,20	0,19	0,20	0,20	10 mm
0,6	1,02	1,01	0,99	0,95	0,89	10 mm
1,0	1,11	1,37	1,59	1,65	1,65	10 mm
1,5	1,10	1,37	1,82	1,89	1,99	10 mm

Die günstigsten Titangelbmengen sind für fünf verschiedene Meßbereiche unter 7. aufgeführt.

5. Schutzkolloid.

Die bisher verwendeten Schutzkolloide sind nicht sehr vorteilhaft, da sie schon bei rel. niederen Magnesiumkonzentrationen eine Koagulation zulassen. Am besten wirkt noch Glycerin bzw. eine Mischung von Stärke und Glycerin[6], die bis zu etwa 2 mg Mg/100 ml 35 min lang vor dem Ausflocken bewahrte. Demgegenüber ist es ohne weiteres möglich, mit 25 ml einer 2%igen Lösung von Polyvinylalkohol eine Lösung von 20 mg Mg/100 ml stundenlang klar zu halten.

Tabelle 4. *Abhängigkeit der Extinktion von der Zeit.*

mg Mg / 100 ml	Extinktion nach						
	2 min	5 min	10 min	15 min	20 min	30 min	60 min
0,1	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,20	0,19
1,0	1,01	1,02	1,02	1,03	1,03	1,01	0,98
10,0	0,73	0,74	0,75	0,75	0,75	0,74	0,71

6. Beständigkeit der Farblösung.

Zur Ermittlung der günstigsten Meßzeit wurden die Farblösungen auf ihre Beständigkeit geprüft. In Tab. 4 sind die Extinktionswerte von

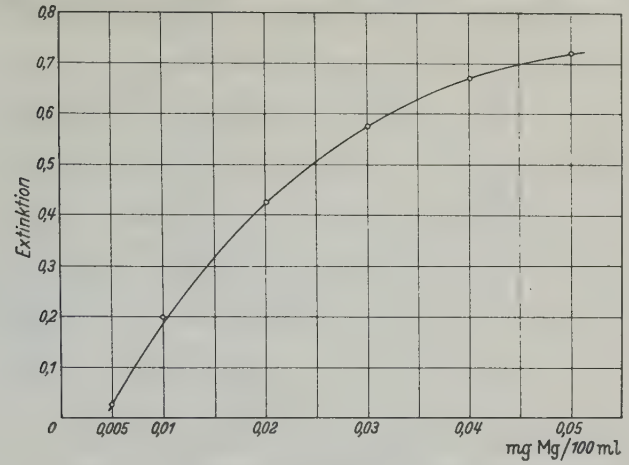


Abb. 1. Kurve für den Bereich 0,005—0,050 mg Mg/100 ml.

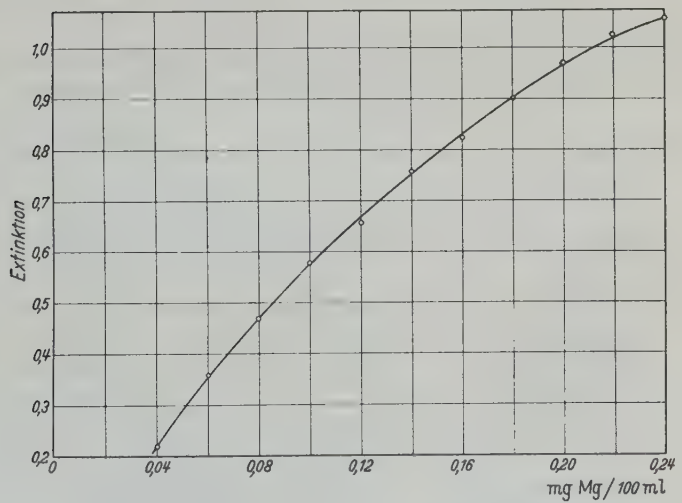


Abb. 2. Kurve für den Bereich 0,040—0,240 mg Mg/100 ml.

Lösungen verschiedener Magnesiumkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit eingetragen.

Die Schichtdicke war bei 0,1 mg Mg/100 ml = 10 mm; bei 1,0 mg Mg/100 ml = 10 mm; bei 10,0 mg Mg/100 ml = 1 mm.

Die günstigste Meßzeit liegt also zwischen 10 und 25 min.

7. Ausführung der Magnesiumbestimmung und Aufstellung der Eichkurven.

Verwendete Reagenzien und Geräte: $CaCl_2$-Lösung: 0,15%. Aus $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ p. a. Merck, Reinigung nach Abrahamczik[2]. *Polyviollösung:* 2%*. *Titangelblösung:* 0,2%. *Natronlauge:* 2n. 100 ml Meßkölbchen, Büretten.

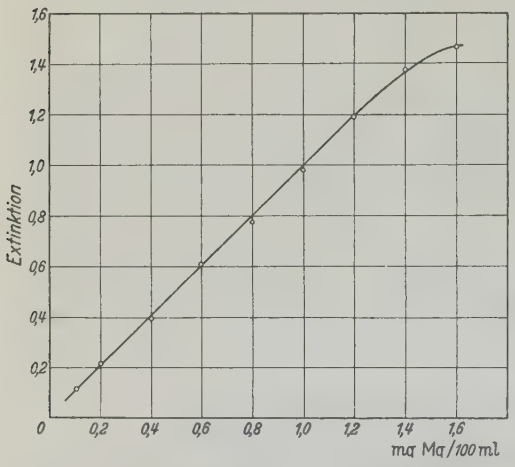


Abb. 3. Kurve für den Bereich 0,100—1,60 mg Mg/100 ml.

Es sind verschiedene Reagenzienmengen für 5 Meßbereiche nötig:

1. Bereich 0,005—0,050 mg Mg/100 ml; Schichtdicke 200 mm, Filter 530; 10 ml $CaCl_2$-Lösung; 10 ml Polyviol; 0,2 ml Titangelblösung; 10 ml Natronlauge.

2. Bereich 0,040—0,240 mg Mg/100 ml; Schichtdicke 50 mm; Filter 530; 10 ml $CaCl_2$-Lösung; 10 ml Polyviol; 1,0 ml Titangelblösung; 10 ml Natronlauge.

3. Bereich 0,100—1,60 mg Mg/100 ml; Schichtdicke 10 mm; Filter 530; 10 ml $CaCl_2$-Lösung; 10 ml Polyviol; 7,0 ml Titangelblösung; 10 ml Natronlauge.

4. Bereich 1,0—9,0 mg Mg/100 ml; Schichtdicke 3 mm; Filter 530; 10 ml $CaCl_2$ Lösung; 10 ml Polyviol; 20 ml Titangelblösung; 10 ml Natronlauge.

5. Bereich 8,0—20,0 mg Mg/100 ml; Schichtdicke 1 mm; Filter 530; 10 ml $CaCl_2$-Lösung; 25 ml Polyviol; 45 ml Titangelblösung; 10 ml Natronlauge.

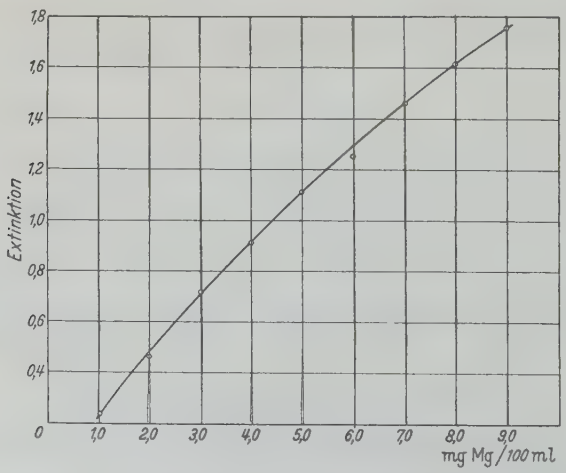


Abb. 4. Kurve für den Bereich 1,0—9,0 mg Mg/100 ml.

* Polyviol W 28/02 der Firma Dr. Alexander Wacker, Burghausen, Salzach. Wir danken der genannten Firma bestens für die Überlassung des Polyviols.

Vorschrift.

In einem 100 ml-Meßkölbchen versetzt man die Probelösung nacheinander unter jedesmaligem Umschütteln mit den aufgeführten Reagenzien in der angegebenen Reihenfolge. Nach der Titangelblösung fügt man bidestilliertes Wasser bis auf etwa 90 ml zu, läßt dann erst die Natronlauge zufließen und füllt mit bidestilliertem

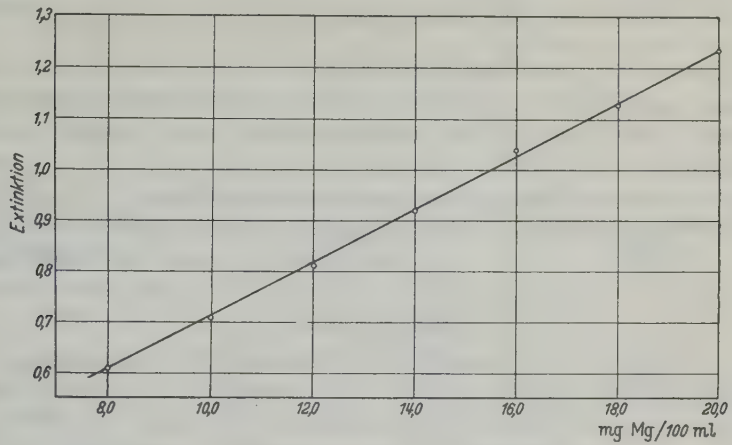


Abb. 5. Kurve für den Bereich 8,0—20,0 mg Mg/100 ml.

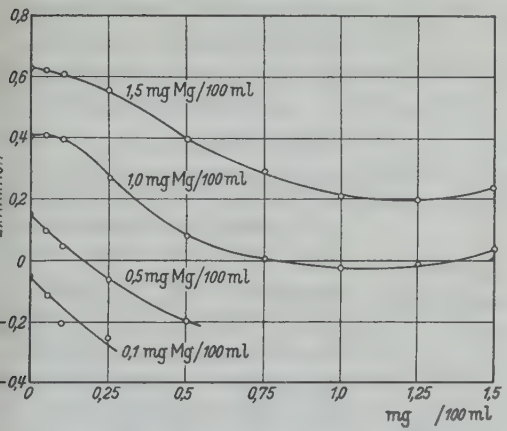


Abb. 6. Veränderung der Extinktion durch Zugabe von Eisen-Ionen.

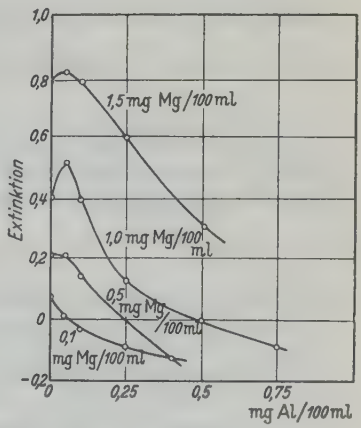


Abb. 7. Veränderung der Extinktion durch Zugabe von Aluminium-Ionen.

Wasser bis zur Marke auf. In der Zwischenzeit wird eine Blindlösung hergestellt, die genau die gleichen Reagensmengen wie die Probelösung enthält. Durch Einfüllen der Blindlösungen in beide Küvetten und Variieren der Irisblende auf gleiche Helligkeit der beiden Gesichtsfelder besitzt das Gerät die richtige Nullstellung. Nach etwa 10 min (nicht länger als 20 min nach Zugabe der Titangelblösung) wird gemessen. Verwendet wird Filter 530 oder bei Anwendung einer Quecksilberdampflampe Filter Hg 546.

Für die Herstellung der Testlösungen benutzt man $Mg(CH_3COO)$ 2. H_2O p. a. Merck. Nach der unter 7. angegebenen Vorschrift werden die Testlösungen behandelt und in der genau gleichen Weise wird die Messung der Extinktion gegen eine Blindlösung durchgeführt. In den Abb. 1—5 sind 5 Eichkurven wiedergegeben, die es ermöglichen, sowohl sehr kleine als auch relativ hohe Magnesiumgehalte gut meßbar zu erfassen.

8. Reproduzierbarkeit der Werte.

Daß bei Einhalten der genau gleichen Arbeitsbedingungen Farblösungen gleicher Extinktion erhalten werden, wird in Tab. 5 veranschaulicht.

Tabelle 5. *Reproduzierbarkeit der Werte.*

mg Mg / 100 ml	Extinktion nach 10 min	Extinktion nach 25 min	Schichtdicke
0,1	0,21	0,21	10 mm
	0,19	0,20	
1,0	0,96	0,97	10 mm
	0,94	0,95	
10,0	0,73	0,73	1 mm
	0,71	0,72	

Zu diesen Versuchen ist zu bemerken, daß alle Lösungen außer Natronlauge und Calciumchlorid täglich frisch anzusetzen sind. Mit diesen frischen Lösungen ist dann die für den betreffenden Tag zu verwendende Eichkurve anzufertigen.

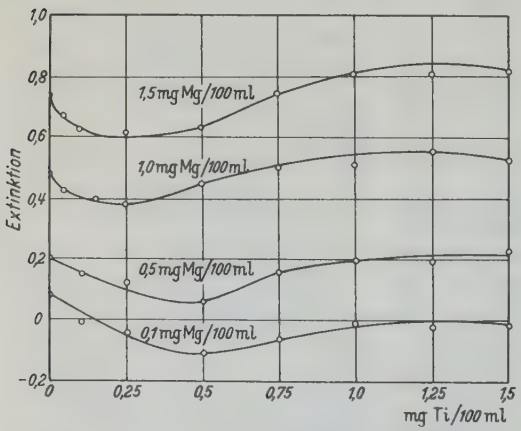


Abb. 8. Veränderung der Extinktion durch Zugabe von Titanyl-Ionen.

9. Einfluß von Fremd-Ionen.

Eine ganze Reihe von Ionen stören die Bestimmung von Magnesium mit Titangelb, z. B. Mangan-, Eisen- und Kupfer-Ionen, die farbige Hydroxyde bilden. Weiter stören Kobalt, Nickel, Cadmium, Zink, Zinn, Wismut und Aluminium. Ammoniumsalze stören, weil sie die Fällung von $Mg(OH)_2$ verhindern, Phosphat-Ionen, weil sie Magnesium fällen.

Eine elegante Methode zur Entfernung der Schwermetalle fand Abrahamczik[2] durch Ausschütteln mit einem Gemisch von Acetylaceton und Tetrachlorkohlenstoff. Die Resultate sind nach unseren Untersuchungen

für Magnesiumkonzentrationen bis etwa 3 mg/100 ml zufriedenstellend — wir haben auch hier Polyvinylalkohol als Schutzkolloid verwendet — bei höheren Konzentrationen hatten wir keinen Erfolg.

Über den Einfluß störender Ionen findet man in der Literatur verschiedene Angaben. Wir haben deshalb einige Meßreihen mit Magnesiumlösungen verschiedener Konzentration angesetzt und steigende Mengen von Stör-Ionen zugefügt. Eisen- und Aluminium-Ionen geben eine starke Erniedrigung, Mangan-, Kupfer- und Silicat-Ionen eine schwache Erniedrigung der Extinktion. Bei geringen Magnesiumkonzentrationen erhöhen Kupfer-Ionen die Extinktion, während Titanyl-Ionen in jedem Falle zunächst eine Erniedrigung, dann eine Erhöhung der Extinktion hervorrufen. Als Beispiele seien die Abb. 6, 7 und 8 angeführt, die die eben geschilderten Verhältnisse für Eisen-, Aluminium- und Titanyl-Ionen graphisch ausgewertet bringen.

Zusammenfassung.

Die colorimetrische Bestimmung des Magnesiums mit Titangelb unter Verwendung von Polyvinylalkohol als Schutzkolloid wird angegeben. Mit Polyvinylalkohol ist es möglich, bis 20 mg Mg/100 ml in kolloider Lösung zu halten.

Es werden der Einfluß der Alkalität, des Calciumgehaltes, der Titangelbmenge, die Beständigkeit der Farblösung, die Reproduzierbarkeit der Werte und der Einfluß von Stör-Ionen studiert.

Röntgen- und elektronenmikroskopische Aufnahmen beweisen, daß Titangelb an $Mg(OH)_2$ adsorbiert wird.

Dem Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. R. Schwarz danken wir für Überlassung von Institutsmitteln. Insbesondere danken wir Herrn Dr. Freund von der Firma Ernst Leitz, Wetzlar, für Überlassung eines Leitz-Photometers und Unterstützung der Arbeit.

Literatur.

[1] Kolthoff, I. M.: Chem. Weekbl. **24**, 254 (1927). — Biochem. Z. **185**, 344 (1927); vgl. diese Z. **74**, 254 (1928). — [2] Abrahamczik, E.: Angew. Chem. **61**, 96 (1949); dort Angabe weiterer Literaturstellen; vgl. diese Z. **132**, 41 (1951). — [3] Ginsberg, H.: Z. Elektrochem. **45**, 829 (1939). — [4] Eingeführt von Young, H. Y., and R. F. Gill: Analytic. Chem. **23**, 751 (1951). — [5] Vgl. Gilliam, W. Ch.: Ind. Eng. Chem. Ind. Edit. **13**, Nr. 7 (1941). — Shraitman, S. S.: Zavodskaja Lab. (Betriebslab.) **13**, 930 (1947). — [6] Pieters, H. A. J., W. J. Hanssen and J. J. Geurts: Analyt. Chim. Acta **2**, 241 (1948); vgl. diese Z. **132**, 40 (1951).

Prof. Dr. O. Glemser, Aachen, Templergraben 55.

Aus der Anorg.-analytischen Abteilung des Chem. Institutes der Universität Mainz.

Zur Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten.

Von

W. Geilmann.

Nach Versuchen von **Waltraud Geilmann** und **Gisela Drees.**

Mit 4 Textabbildungen.

(Eingegangen am 17. April 1952.)

Eine Überprüfung der für die Bestimmung der Kohlensäure in festen Stoffen gebräuchlichen gasvolumetrischen und maßanalytischen Verfahren führte zu allgemein interessierenden Ergebnissen.

1. Die gasvolumetrischen Bestimmungen.

a) Die einfache gasvolumetrische Bestimmung.

Die wesentliche Fehlerquelle dieser Verfahren liegt in der Löslichkeit des entwickelten Kohlendioxydes in der zur Zersetzung der Probe benötigten Säure. Die Menge an zurückgehaltenem CO_2 ist abhängig von Art und Menge der benutzten Säure, dem Salzgehalt der entstandenen Lösung und anderen Faktoren. Durch Verwendung einer geringen Menge entsprechend konzentrierter Säure läßt sich die zurückgehaltene CO_2-Menge wesentlich verringern, aber noch mehr dadurch, daß eine Säure herangezogen wird, die mit einem entsprechenden Salz versetzt ist, wodurch gleichzeitig erreicht wird, daß die Wasserdampfspannungen von Zersetzungslösung und Sperrflüssigkeit in der Bürette sich nähern.

Als Zersetzungssäure eignen sich Perchlor- oder Schwefelsäure, weniger gut ist die Verwendung konstant siedender Salzsäure, da hier die Gefahr bestehen kann, daß infolge der hohen Salzkonzentration der Zersetzungslösung HCl abgegeben wird.

Als Sperrflüssigkeit in der Bürette genügt angesäuerte gesättigte Kochsalzlösung. Die Gefahr von CO_2-Verlusten durch Absorption der Sperrflüssigkeit ist gering, vor allem, da sich bei der beschriebenen Durchführung in der Bürette ein Luft-CO_2-Gemisch befindet.

An die gewöhnliche, mit angesäuerter gesättigter Kochsalzlösung als Sperrflüssigkeit beschickte Hempel-Bürette ist das Zersetzungskölbchen angeschlossen, das in einem mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllten größeren Becherglase sich befindet (vgl. Abb. 1).

Das Zersetzungskölbchen ist ein 50 ml-Destillierkolben, dessen Rohr zweimal rechtwinklig abgebogen ist. Ein Gummistopfen mit eingesetztem Hahn dient zum Verschluß. Die erforderliche Zersetzungssäure wird in das gestielte Reagensglas eingefüllt, das im Kölbchen steht. Die Probe wird direkt in das Kölbchen eingewogen und die zur Zurückdrängung der Löslichkeit erforderliche Salzmenge hinzugegeben.

Nach dem Zusammensetzen des Apparates wird der Hahn geöffnet, die Sperrflüssigkeit zum Nullpunkt der Bürette gehoben und der Temperaturausgleich abgewartet, der in etwa 10 min eintritt. Dann wird der Hahn geschlossen und durch Kippen des Kölbchens die Säure zum Carbonat fließen gelassen. Nachdem wieder Temperaturausgleich eingetreten ist, liest man das entwickelte Gas ab und rechnet auf Normalbedingungen um, wobei die Tension einer gesättigten Kochsalzlösung einzusetzen ist.

Zur Zersetzung des Carbonates, dessen Menge so zu bemessen ist, daß möglichst mehr als 30 ml Gas entwickelt werden, werden 3—5 ml konstant siedender Salzsäure (etwa 20% HCl) oder 20%ige Perchlorsäure verwandt. Die zuzusetzende Salzmenge betrug für 3 ml Säure etwa 4 g $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ bzw. 2 g $Ca(ClO_4)_2$. Bequemer ist die Verwendung einer mit Salz versetzten Zersetzungssäure, z. B. ein Gemisch von 2 Teilen einer gesättigten wäßrigen Lösung von $NaClO_4$ und 1 Tl. 50—60%iger $HClO_4$.

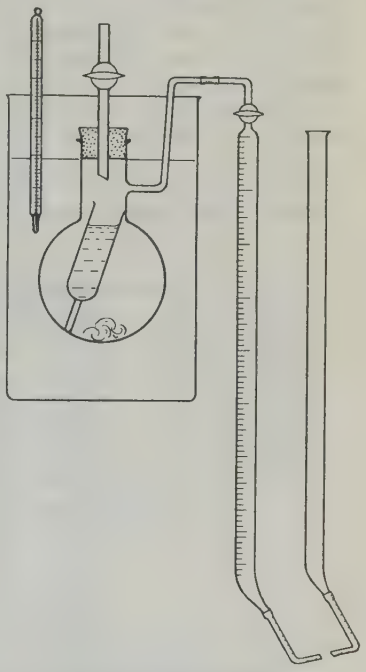


Abb. 1. Apparat zur gasvolumetrischen CO_2-Bestimmung.

Tab. 1 (S. 264) gibt einige in dieser Weise mit reinem Doppelspat erhaltenen Ergebnisse wieder.

Bei Verwendung der reinen Säure treten Minuswerte auf, die sich mit Vergrößerung der angewandten Säuremenge entsprechend steigern. Durch Beigabe einer hinreichenden Salzmenge zur Zersetzungslösung werden die Fehler wesentlich verringert und betragen, wie eine große Zahl von Bestimmungen erwies, für 3 ml Salzsäure und $CaCl_2$ nahezu konstant 0,5 ml, während sie bei $HClO_4$ auf 0,2 ml sinken. Eine Korrektur des abgelesenen Gasvolumens um diese Werte kann als berechtigt gelten. Das unter dieser Voraussetzung bei der Untersuchung natürlich vorkommender Carbonate zufriedenstellende Ergebnisse zu erhalten sind, ergeben die Zahlen der Schlußtabelle.

Enthalten die zu prüfenden Stoffe durch Säure zersetzliche Sulfide oder andere gasabgebende Substanzen, so treten natürlich Plusfehler auf. Für Sulfide ist eine Ausschaltung durch Zusatz von einer angemessenen Menge an $HgCl_2$ möglich, wodurch entwickelter H_2S als HgS festgelegt wird.

b) Das Verfahren nach Lunge *und* Rittener[1].

Die Löslichkeit des Kohlendioxyds in der Zersetzungssäure wird dadurch ausgeschaltet, daß durch gleichzeitig entwickelten Wasserstoff das

Tabelle 1. *Gasvolumetrische CO_2-Bestimmungen.*

Säure Art	Säure Menge ml	Einwaage mg	Salzzusatz	ml CO_2 Soll	ml CO_2 Gefund.	Fehler ml
HCl	3,0	200,0	—	44,3	42,7	— 1,6
HCl	5,0	300,0	—	66,5	63,5	— 3,5
HCl	3,0	100,0	4 g $CaCl_2 \cdot 6H_2O$	22,2	21,7	— 0,5
HCl	3,0	200,0	,,	44,3	43,9	— 0,4
HCl	3,0	400,0	,,	88,7	88,2	— 0,5
$HClO_4$	3,0	93,6	—	20,8	20,6	— 0,2
$HClO_4$	3,0	193,0	—	43,0	42,8	— 0,2
$HClO_4$	3,0	244,0	—	54,2	53,5	— 0,7
$HClO_4$	3,0	71,2	2 g $Ca(ClO_4)_2$	15,9	15,8	— 0,1
$HClO_4$	3,0	171,0	,,	43,0	42,8	— 0,2
$HClO_4$	3,0	199,0	,,	44,2	44,0	— 0,2

gelöste CO_2 ausgetrieben wird. In dem in die Bürette überführten Gasgemisch wird anschließend CO_2 durch Absorption mit Lauge ermittelt. Das nachstehend beschriebene, gegen die Originalapparatur etwas abgeänderte Gerät (Abb. 2) hat sich im längeren Gebrauch bestens bewährt.

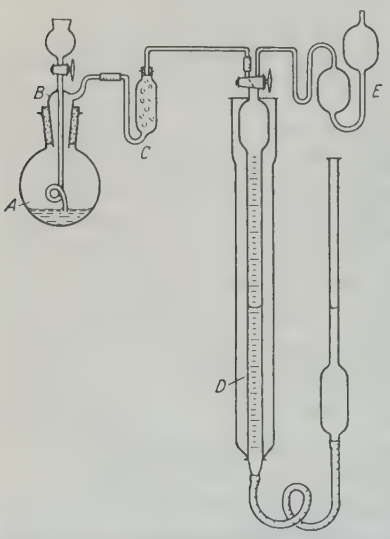


Abb. 2. CO_2-Bestimmungsapparat nach Lunge und Rittener (modifiziert).

Die Zersetzung des Carbonates erfolgt in dem 50 ml-Kölbchen *A*, das mittels eines Gummistopfens an den Aufsatz *B* geschlossen wird. Letzterer besteht aus einem 10 mm weiten Rohrstück, in das zentral das enge Ablaufrohr eines kleinen Hahntrichters eingeschmolzen ist, während eine 3 mm weite, 6 mm starke Capillare in der oberen Kappe seitlich angeschmolzen wurde. Diese Capillare ist durch ein kurzes Stückchen Gummischlauch, Glas auf Glas, mit dem gleich starken Capillarrohr des Gefäßes *C* verbunden. Ein 15 mm weites, 7,5 cm langes Glasrohr bildet den Gefäßkörper, der unten in ein Capillarrohr, oben in einen kleinen Hals übergeht, in den ein Gummistopfen mit Capillarrohr paßt, das an die Bürette *D* geschlossen wird. *C* ist mit $CuSO_4$-Bimsstein in Pfefferkorngröße beschickt und hat die Aufgabe, auftretenden Schwefelwasserstoff zu binden*.

Die Gasmeßbürette ist eine gewöhnliche 50 ml-Bürette, an deren oberen Teil ein cylindrischer Körper von rund 75 ml Inhalt geschmolzen ist, der in eine Capillare von 3 mm Weite übergeht, die ihrerseits mit der mittleren Capillare eines Dreiweghahnes verschmolzen ist. Das andere Ende der Bürette geht in ein Glasrohr über, das

* Rohr C ist grundsätzlich nur für die Untersuchung sulfidhaltiger Proben erforderlich, da es aber in keiner Weise stört, kann es ohne Bedenken dauernd an der Apparatur verbleiben.

durch einen Gummischlauch mit dem Niveaurohr in Verbindung steht, das die gleiche Weite wie die Bürette und an seinem unteren Ende eine cylindrische Erweiterung von 75 ml Inhalt hat. Die eigentliche Bürette ist von einem Wassermantel umgeben. Die eine Capillare des Dreiweghahnes steht mit Gefäß *C*, die andere mit einer gewöhnlichen Gaspipette *E* von 150 ml Fassungsvermögen in Verbindung.

Die Substanz, ihrer Menge nach so bemessen, daß 25—45 ml CO_2 entstehen, wird in das Zersetzungskölbchen eingewogen. Dieses wird fest an den Gummistopfen gesetzt, nachdem noch ein rund 80 mg schweres Stück Reinaluminium eingeworfen und die Bürette mit Sperrflüssigkeit bis zum Hahn gefüllt ist. Durch Drehen des Dreiweges wird die Verbindung von Bürette und Zersetzungsgefäß hergestellt und beim gesenkten Niveaurohr aus dem Tropftrichter Salzsäure 1 : 1 einlaufen gelassen. Ist die Zersetzung des Carbonates, die durch gelindes Erwärmen unterstützt wird, beendet, so fügt man weiter Säure zu, damit der aus dem Aluminium* entbundene Wasserstoff das Kohlendioxyd völlig in die Bürette übertreibt. Sobald die Sperrflüssigkeit bis dicht an die 50 ml-Marke der Bürette zurückgedrängt ist, schließt man den Bürettenhahn und entfernt schnellstens das Kölbchen, in dem noch eine Gasentwicklung im Gange sein wird.

Nach Einstellung des Temperaturausgleiches wird das Volumen des in der Bürette vorhandenen Gasgemisches abgelesen. Dann überführt man es in die Alkalipipette und bestimmt in üblicher Weise das vorhandene Kohlendioxyd.

An reinem Doppelspat durchgeführte Reihenbestimmungen zeigten, daß CO_2-Mengen von 10—45 ml mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,1 ml zu erfassen sind, wenn dem Temperaturausgleich entsprechende Aufmerksamkeit gewidmet worden ist. Die Abweichungen sind vorwiegend negativ, aber praktisch tragbar. Fehlbestimmungen und größere negative Abweichungen sind, abgesehen von undichten Schlauchverbindungen, zurückzuführen auf Alkalitropfen, die in die Hahnbohrung oder in die Bürettencapillare gerieten und CO_2 vor der Messung aufnahmen.

Einige bei der Untersuchung von verschiedenen Carbonaten erhaltenen Ergebnisse finden sich in Tab. 2 (S. 269).

2. Die maßanalytische Bestimmung.

Das entwickelte Kohlendioxyd wird in vorgelegter Lauge absorbiert und maßanalytisch bestimmt. Die Verfahren sind bequem in der Durchführung, kranken aber vielfach daran, daß die verwandten Absorptionsapparate nicht leistungsfähig genug und oft schlecht zu reinigen sind.

a) Das Zersetzungsgefäß (Abb. 3) ist ein 50 ml-Rundkolben mit kurzem Hals, der mittels Schliff oder Gummistopfen an den abgebildeten Aufsatz gesetzt wird. Das etwa 6 mm weite Gasableitungsrohr steigt schräg hoch und ist zu einer Kugel von 2,0 cm Durchmesser aufgeblasen, die über einen einfachen Spritzerfänger mit dem horizontalen Rohr von 5 mm Weite verbunden ist, das zur Absorptionsvorlage führt. Zentral in den Aufsatz eingeschmolzen ist das Gaseinleitungsrohr mit aufgesetztem Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr.

* Sehr geeignet ist dünn gewalzter Al-Leitungsdraht, von dem passende Abschnitte verwendet werden. Wird das Aluminium nur sehr langsam angegriffen, so fügt man der zu seiner Auflösung bestimmten Säure einige Tropfen 10%iger $CuSO_4$-Lösung zu, worauf meistens sofort eine sehr lebhafte Gasentwicklung eintreten wird.

Als Absorptionsrohr wurde ein senkrecht stehendes Rohr mit 6 Kugeln * und gut schließendem Hahn am unteren Ende verwandt, in das das Gas durch ein bis unter die untere Kugel reichendes und dort ausgezogenes Glasrohr passender Weite ** eingeleitet wurde. Das Einleitungsrohr ist am anderen Ende cylindrisch erweitert (8—10 mm lichte Weite) und mit einem Gummistopfen verschlossen. Senkrecht ist an dem erweiterten Teil das 5 mm weite Gaszuleitungsrohr angesetzt, das durch einen kurzen Gummischlauch mit dem vom Entwicklungskölbchen kommenden Rohr verbunden ist. An das Absorptionsrohr ist ein zweites, aber kleineres angesetzt, das über einen Hahn mit einem Aspirator in Verbindung steht.

Hierzu eignet sich eine am Boden tubulierte Flasche, in deren Hals ein Stopfen mit Dreiweghahn eingesetzt ist. Das eine Rohr des Hahnes steht mit dem Absorp-

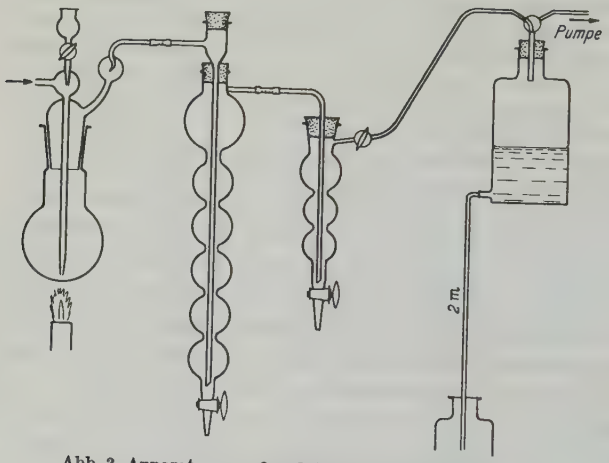


Abb. 3. Apparat zur maßanalytischen CO_2-Bestimmung.

tionsröhrchen in Verbindung, das zweite jedoch mit der Wasserstrahlpumpe. Vom Tubus führt ein etwa 2 m langes Fallrohr in eine Flasche. So ist es möglich, je nach der Hahnstellung zu saugen oder das herabgelaufene Wasser durch die Wasserstrahlpumpe wieder hoch zu ziehen.

Ausführung: Die Probe wird in das Zersetzungskölbchen eingewogen und mit 2 ml Wasser durchfeuchtet. Die Absorptionsröhren werden mit 25 bzw. 5 ml Baritlauge beschickt und angeschlossen. Der Aspirator wird so eingestellt, daß je Sekunde 1—2 Blasen im Absorptionsrohr aufsteigen. Dann läßt man tropfenweise

* Das übliche Zehnkugelrohr nach Lunge erwies sich als weniger leistungsfähig. Seine Wirksamkeit konnte dadurch wesentlich verbessert werden, daß ein Glasstab passender Dicke hineingeschoben wurde, der bewirkte, daß die von einer in die andere Kugel tretenden Gasblasen flach gedrückt wurden und ihr CO_2 leichter abgaben.

** Die äußere Weite dieses Einleitungsrohres im Vergleich zum Durchmesser der zwischen den Kugeln verbliebenen Rohrteile ist maßgebend für die Leistung des Rohres. Ist der Zwischenraum zu groß, so sinkt die Leistung erheblich ab, ist er zu gering, steigt so nach kurzer Zeit die Absorptionslösung in die oberste Kugel und ihre Waschwirkung ist schlecht. Bei richtig abgemessenem Verhältnis befindet sich in allen Kugeln Flüssigkeit, die die zusammengepreßten Blasen gut auswäscht. Das richtige Verhältnis muß ausprobiert werden.

Zersetzungssäure zu, verhindert aber eine stürmische Gasentwicklung. Ist sie beendet, so erhitzt man zur völligen Zersetzung und treibt das Kohlendioxyd durch Durchsaugen eines CO_2-freien Luftstromes in das Absorptionsgefäß über, wozu etwa 30 min erforderlich sind. Dann läßt man den Inhalt des Absorptionsrohres durch Öffnen des Glashahnes in einen 250 ml-ERLENMEYER-Kolben fließen, spült mit ausgekochtem Wasser das Absorptionsgefäß sowie das Einleitungsrohr nach Herausnehmen des Gummistopfens und titriert nach Zugabe einiger Tropfen Phenolphthalein mit 0,1 n Säure auf farblos.

Ist der Inhalt des kleinen Rohres getrübt, so wird er ebenfalls austitriert.

Als Absorptionsflüssigkeit benutzt man eine Lösung von 50 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ in ausgekochtem Wasser, der 6,5 bzw. 13 g carbonatfreies Ätznatron, in wenig H_2O gelöst, zugegeben sind und die zum Liter aufgefüllt wird. Der Wirkungswert der leicht getrübten etwa 0,1 n bzw. 0,2 n Lösung wird vor Gebrauch durch Titration mit 0,1 n bzw. 0,2 n Salzsäure ermittelt, der zweckmäßig 10 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ pro Liter zugesetzt wurden. Als Indicator dient Phenolphthalein. Die Baritlauge nimmt aus dem Glase der Flaschen merklich SiO_2 auf, wodurch nach längerem Stehen unscharfe Farbumschläge im Endpunkt verursacht werden.

Enthält die Probe zersetzliche Sulfide, so wird das vorher erwähnte Absorptionsgefäß mit Kupfersulfatbimsstein zwischengeschaltet oder der entwickelte Schwefelwasserstoff durch Zugabe von 0,05—0,1 g $HgCl_2$ zur Probe gebunden.

Fehlerquellen liegen vor allem in der nicht völligen Überführung des entbundenen Kohlendioxyds, daher muß mindestens 30 min lang Luft durchgesaugt werden (etwa 3 l), und es ist angebracht, den Luftstrom gegen Ende etwas lebhafter zu wählen.

Im übrigen ist der Zersetzungskolben so klein wie möglich zu wählen, um durch sein Luftvolumen eine unnötige Verdünnung des entwickelten Gases zu vermeiden.

Mit Doppelspat durchgeführte Serienversuche ergaben für Mengen von 50—150 mg $CaCO_3$ und Titration mit 0,1 n Säure Abweichungen von höchstens $\pm$ 0,1% vom Sollwert.

b) Bestimmung nach VAN SLYKE[3].

Dieses in Deutschland weniger bekannte Verfahren ergibt bei geringstem Aufwand an Apparatur und Arbeitszeit gute Ergebnisse, sobald es sich um die Untersuchung leicht zersetzlicher Carbonate handelt.

In eine weithalsige Saugflasche von 500—750 ml Inhalt, deren Tubus mit einem Vacuumhahn versehen wurde, ist ein durchbohrter, weicher Gummistopfen gesetzt. Durch seine Bohrung führt das enge, zur Spitze ausgezogene Ablaufrohr eines kleinen Hahntrichters. Auf dieses ist ein zweiter, etwas kleinerer Stopfen geschoben, auf den ein durch den Hals der Saugflasche gehendes Reagensglas gesetzt wird, in das am oberen Ende zwei je 5 mm weite Löcher geblasen sind.

In die Saugflasche mißt man eine angemessene Menge der vorher angegebenen 0,1 n bzw. 0,2 n Baritlauge. Die Probe wird in das, auf den zweiten Stopfen des Trichterrohres zu setzende Reagensglas eingewogen und in den Kolben gesetzt. Nach dem Füllen des Tropftrichters mit Säure* wird der Kolben an der Wasserstrahlpumpe evakuiert und dann durch Drehen des Hahnes geschlossen. Nun läßt

* Um jede Verdampfung auszuschließen, ist 30%ige Perchlorsäure der für gewöhnlich verwandten Salzsäure vorzuziehen.

man vorsichtig Säure eintropfen, bis das Carbonat zersetzt ist. Ein unnötig großer Überschuß an Säure ist zu vermeiden. Unter gelegentlichem Umschwenken bleibt die Apparatur 30—45 min lang stehen, wobei das entwickelte Kohlendioxyd von der Baritlauge aufgenommen wird. Nach Öffnen des Abschlußhahnes, an den man ein einfaches Natronkalkrohr geschlossen hat, um das Eintreten von CO_2-haltiger Luft zu verhüten, nimmt man den Gummistopfen mit anhängendem Reagensglas heraus und titriert die nicht verbrauchte Baritlauge zurück.

Bei Versuchen mit 50—150 mg Kalkspat betrugen die beobachteten Abweichungen vom Sollwert nicht mehr als 0,1%.

Die Hauptfehlerquellen des Verfahrens liegen in einer unvollständigen Absorption des Kohlendioxyds und in einem Verspritzen von Zersetzungssäure.

Wie durch Reihenversuche erwiesen, ist die CO_2-Absorption innerhalb von 30 min vollständig, wenn ordentlich ausgepumpt und durch gelegentliches Schütteln die gebildete Carbonathaut zerstört wird.

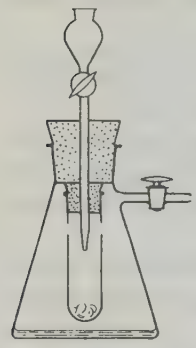


Abb. 4. CO_2-Bestimmungsapparat nach D. D. van Slyke.

Ein Herausspritzen der Säure erfolgt nur bei unvorsichtigem und zu schnellem Zusatz, wenn ein starkes Aufschäumen einsetzt. Durch Verstopfen der Öffnungen des Reagensglases mit lockeren Baumwollbauschen läßt sich ein Übertritt von Säurenebeln zur Lauge verhindern, nur muß man dann die Wartezeit auf 1—1½ Std erhöhen. Die durch Übergang von Zersetzungssäure zur Baritlauge bedingte Störung kann dadurch ausgeschaltet werden, daß man nach der Rücktitration von noch vorhandenem $Ba(OH)_2$ einen Überschuß an Säure zugibt und mit Methylrot als Indicator das gebildete $BaCO_3$ titrimetrisch erfaßt.

Einen Vergleich der nach den vier angeführten Verfahren bei gleichem Ausgangsmaterial erhaltenen Werte ermöglicht die Tab. 2.

Als Sollwerte sind die nach dem gravimetrischen Verfahren gefundenen Mittelwerte mehrerer Bestimmungen angegeben; sie dürften, entsprechend den verwandten hohen Einwaagen, bis auf eine Einheit der zweiten Dezimale richtig sein.

Die Zahlen, die nach den aufgeführten, wesentlich bequemer durchführbaren Methoden erhalten wurden, dürften eine für die Praxis ausreichende Übereinstimmung sowohl untereinander als auch mit dem Sollwert zeigen. Bei den Proben 3 und 9 treten merkliche Minuswerte dann ein, wenn zur Zersetzung nicht erwärmt werden konnte (van Slyke und einfache gasvolumetrische Bestimmung).

Bei der einfachen gasvolumetrischen Bestimmung ist die gemessene CO_2-Menge um den entsprechenden Korrekturwert erhöht.

Die vorliegende, auf Anregung aus der Praxis zusammengestellte Übersicht soll keine grundsätzlich neuen Erkenntnisse bringen, sondern ein

Tabelle 2. *Vergleich der besprochenen Analysenverfahren.*

Nr.	Probe	Sollgeh.	Einfache gasvolumetrische Bestimmung		Verfahren nach Lunge und Rittener		maßanalyt. Bestimmung		Verfahren nach van Slyke	
1	Kalkspat . . .	43,93	43,9	44,0	43,9	43,85	43,8	43,9	43,6	43,9
2	Zinkspat . . .	21,32	21,2	21,4	21,3	21,25	21,35	21,40	21,3	21,4
3	Kalkstein* . .	43,65	43,3	43,2	43,7	43,7	—	—	—	—
4	Kesselstein . .	35,48	35,3	35,4	35,6	35,4	35,6	35,5	35,4	35,5
5	Kalkstein . . .	25,73	25,6	25,7	25,7	25,6	25,7	25,8	—	—
6	Korallenoolith .	42,15	42,1	42,0	42,1	42,1	42,1	42,2	42,1	42,3
7	Zement, S-haltig	2,42	2,2	2,5	2,45	2,4	2,4	2,6	2,3	2,5
8	Dolomit** . . .	46,12	46,1	46,0	45,8	46,1	46,1	46,3	45,9	46,0
9	Magnesit*** . .	46,05	42,05	42,4	45,9	46,1	45,7	45,8	43,2	42,8
10	Kalkspat +10 mg FeS	43,93	43,8	43,9	43,9	43,85	43,9	44,0	—	—

* stark Mg haltig.
** Wahrscheinlich ein entsprechendes Gemisch von $CaCO_3$ + Mg CO_3.
*** $CaCO_3$-haltig.

Hinweis auf die Möglichkeit einfacher, schnell und mit den allgemein zur Verfügung stehenden Mitteln durchführbarer CO_2-Bestimmungen sein. Daher ist auch auf die besondere Aufführung der umfangreichen Literatur und ihre kritische Betrachtung weitestgehend verzichtet worden.

Zusammenfassung.

Nach der Überprüfung einiger für die Bestimmung der Kohlensäure gebräuchlichen gas- und maßanalytischen Analysenverfahren werden Arbeitsvorschriften gegeben, die bei schneller Durchführung eine für die Praxis ausreichende Genauigkeit gewährleisten.

Literatur.

[1] Lunge u. Rittener: Z. angew. Chem. **1906**, 1849. — [2] Lindner, J.: diese Z. **94**, 1 (1933). — [3] van Slyke, Donald D.: J. of Biol. Chem. **36**, 351 (1918); vgl. diese Z. **68**, 119 (1926).

Prof. Dr. W. Geilmann, Mainz, Saarstraße 21.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

Über die photometrische Bestimmung von freiem Chlor im Wasser.

Von

E. Asmus und H. Garschagen.

Mit 8 Textabbildungen.

(Eingegangen am 21. April 1952.)

Die optisch-analytischen Methoden gewinnen wegen ihrer Schnelligkeit und Präzision immer mehr an Bedeutung. Die vorliegenden Meßverfahren sind jedoch zum Teil nicht so gut ausgearbeitet, daß sie als

voll befriedigend angesehen werden können. So gibt es z. B. mehrere Bestimmungsmethoden für elementares Chlor im Wasser; die gebräuchlichste ist die o-Tolidinmethode[1]. Daneben dürften die Benzidinblau-[2] und die p-Aminodimethylanilin-Methode[3] am bekanntesten sein. Diese Verfahren besitzen aber alle den gemeinsamen Nachteil, nicht spezifisch für das Chlor, oder wenigstens für die Halogene, zu sein. Sie sprechen alle auf ein bestimmtes Oxydationspotential an, unabhängig davon, welches Oxydationsmittel dafür verantwortlich ist. So ist z. B. die allgemein übliche o-Tolidin-Methode in Gegenwart von Eisen(III), Mangan(III, IV) oder Nitrit nur bedingt brauchbar, weil unter diesen Umständen auch ohne Chlor eine sonst das Halogen nachweisende Gelbfärbung auftritt. Die o-Tolidinmethode hat außerdem den Nachteil, daß die Stärke der Gelbfärbung vom CO_2-Gehalt des untersuchten Wassers abhängt; in Gegenwart von Kohlendioxyd vermindert sich die Farbstärke.

Es schien daher lohnend, nach einem optischen Chlorbestimmungsverfahren zu suchen, das frei von den oben erwähnten Nachteilen wäre. Die der nachstehend gegebenen Vorschrift zugrunde liegende Farbreaktion geht auf Arbeiten von Zincke[4] und König[5] zurück.

Chlor (oder Brom) reagiert in wäßriger Lösung mit Alkalicyanid unter Bildung von Chlorcyan (Bromcyan). Läßt man das entstandene Halogencyan in Gegenwart von primären (teilweise auch sekundären) aromatischen Aminen auf Pyridin einwirken, so bildet sich nach Zincke unter Aufsprengung des Pyridinringes über ein instabiles Zwischenprodukt ein intensiv gefärbtes Dianilid des Glutakondialdehyds, dessen Extinktion als Maß für die Menge des ursprünglich vorliegenden Halogens verwendet werden kann.

Alexejew[6] hat diese Farbreaktion zur Bestimmung von Pyridin in Ammoniak analytisch auszuwerten versucht. Das Verfahren ist jedoch wegen des im Verlaufe der Bestimmung notwendig werdenden Ausschüttelns etwas unbefriedigend. Milton[7] gab vor einigen Jahren eine auf der obigen Reaktion beruhende Vorschrift zum Nachweis von elementarem Halogen. Nach Zellner[8] versagt diese Vorschrift bei Chlorgehalten im Wasser über 4 mg/l. Außerdem ist die Miltonsche Vorschrift lediglich zum qualitativen Nachweis, bestenfalls zur halbquantitativen Schätzung des Halogengehaltes zu verwenden, da die Ausbildung der Farbe von einer Niederschlagsbildung begleitet ist, die exaktes photometrisches Arbeiten sehr erschwert, wenn nicht ganz unmöglich macht. Irgend welche Angaben über den Gültigkeitsbereich des Beerschen Gesetzes, den analytischen Faktor usw. fehlen bei Milton vollkommen.

Die im folgenden gegebene Arbeitsvorschrift zur Bestimmung von Chlor oder Brom bzw. beider Halogene nebeneinander in Trink-, Bade- oder Abwässern wurde unter Verwendung des Leitz-Kompensationsphotometers und aufbauend auf den vorstehend genannten Arbeiten so

ausgearbeitet, daß Chlor in den Konzentrationen von 0,01—10 Teilen je Million quantitativ bestimmt werden kann, ohne daß irgendwelche Störungen durch Sauerstoff, Nitrit, Eisen(III), Mangan(III, IV) oder Kohlendioxyd eintreten. Die Farbreaktion ergibt sich in absolut gleicher Weise für Chlor und Brom. In den meisten Fällen wird Brom nicht neben Chlor vorliegen, so daß man von einer praktisch spezifischen Chlorbestimmung sprechen kann. In Fällen, bei denen Brom neben Chlor auftreten sollte (in den USA wird in den Badeanstalten das Badewasser teilweise tagsüber mit Brom, nachts mit Chlor desinfiziert[9]), unterscheidet die Methode nicht zwischen den beiden Halogenen und gibt die im Wasser enthaltene Menge Gesamthalogen ($Cl_2 + Br_2$) in Millimolen je Liter.

Analysenvorschrift.

Reagenzien: 1. 1%ige KCN-Lösung (KCN p. a. Merck). — 2. Mischreagens: 1 g Benzidinhydrochlorid (p. a. Merck) wird in einem Gemisch von 15 ml Pyridin (rein Merck) und 15 ml 0,2 n Salzsäure (p. a. Merck) gelöst. Nach kräftigem Schütteln entsteht dabei eine klare hellgelbe Lösung, die einige Tage haltbar ist. Es empfiehlt sich, nur die für 1 Tag erforderliche Menge anzusetzen. — 3. Aceton (reinst Merck).

Arbeitsvorschrift: 1 ml der Kaliumcyanidlösung wird in einem kleinen Schliffkölbchen mit 5 ml des zu untersuchenden Wassers versetzt. Man schüttelt kurz um und gibt *pausenlos* aus Büretten 3 ml Mischreagens und dann 2 ml Aceton hinzu, schüttelt nochmals um und läßt die Mischung 30 min stehen. Photometriert wird gegen eine Kompensationslösung, die statt des chlorhaltigen Wassers 5 ml destillierten Wassers enthält, sonst jedoch genau wie die Probe bereitet wird. Im Gebiete sehr kleiner Konzentrationen wird der ganze Ansatz verdoppelt, damit die Flüssigkeitsmenge zur Füllung der dann notwendig werdenden Küvetten größerer Schichtdicke ausreicht. Bei Verwendung von weißem Licht unter Benutzung des Filters 530 berechnet sich der Gehalt an Gesamtchlor in mg/l aus dem gemessenen Extinktionsmodul m (cm^{-1}) zu

$$\text{Chlorgehalt in mg/l} = 1{,}81 \cdot \text{m}.$$

Bei stark eisenhaltigem Flußwasser wird der Kaliumcyanidlösung sowohl bei der Probe als auch bei der Kompensationslösung eine Spatelspitze Citronensäure zugesetzt.

Für die Bestimmung von Brom gilt bei gleicher Arbeitsvorschrift folgende Auswertungsgleichung:

$$\text{Bromgehalt in mg/l} = 4{,}07 \cdot \text{m}.$$

Liegt Chlor neben Brom vor, so geschieht die Auswertung der Messung nach der Gleichung:

$$\text{Halogengehalt in Millimol/l} = 0{,}0255 \cdot \text{m}.$$

Die Begründung für die vorstehende Vorschrift ergibt sich aus den Versuchen, die auszugsweise im folgenden beschrieben werden sollen.

Abb. 1 zeigt die Absorptionskurve des zur Bestimmung des Halogens verwandten farbigen Dianilids. Das Absorptionsmaximum ist verhältnismäßig scharf und liegt fast genau bei 530 mμ. Hieraus ergibt sich die Wahl des Spektralfilters. Das gelbe Mischreagens besitzt im sichtbaren

Gebiet eine Absorption, deren Verlauf ebenfalls in Abb. 1 dargestellt ist. Wenn das Mischreagens altert, vertieft sich seine Farbe. Verfolgt man die zeitliche Veränderung des Extinktionsmoduls unter Benutzung des Filters 445, so beobachtet man einen praktisch linearen Anstieg (Abb. 2). Die Lösung nimmt an Farbintensität zu, doch ist diese Tatsache für die Durchführung der Chlorbestimmung belanglos, da hierbei durch eine Kompensationsmessung die Eigenextinktion des Mischreagenses sich stets heraushebt. Bei Reihenuntersuchungen genügt es, die Kompensationslösung erst nach 5—10 Messungen zu erneuern.

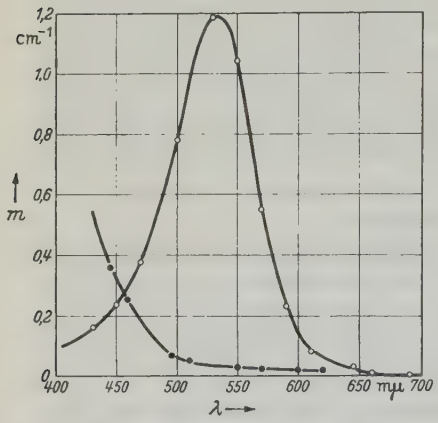


Abb. 1. Absorptionskurven des zur Chlorbestimmung verwandten Dianilids (○) und des Mischreagenses (•).

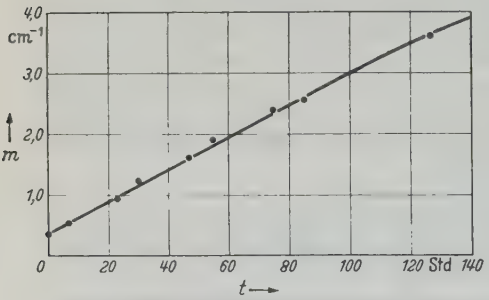


Abb. 2. Zeitliche Vertiefung der Mischreagensfarbe.

Die Farbausbildung erfolgt in einer Zeitreaktion. Ihren Verlauf entnimmt man der Abb. 3. Die unter Einhaltung der im vorstehenden gegebenen Arbeitsvorschrift erhaltene Kurve ist die oberste in der Kurvenschar. Man erkennt deutlich, daß nach etwa 25 min der konstante Endwert des Moduls erreicht ist. Die Farbkonstanz ist nicht zuletzt dem Acetonzusatz zuzuschreiben, der auf die Farbe eine stabilisierende Wirkung ausübt. Ein nennenswerter Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit und den Endwert des Moduls ist nicht vorhanden. Zwischen 15° und 25°, den üblichen Laboratoriumstemperaturen, beobachtet man keine systematischen Abweichungen.

In der Kette der zur Farbausbildung führenden Reaktionen ist die erste die Bildung des Halogencyans. Seine Menge ist ausschlaggebend für den Endwert des Extinktionsmoduls. Das gebildete Halogencyan erleidet aber in der wäßrigen Lösung eine Hydrolyse, die um so weiter fortschreitet, je später man das Mischreagens nach Ausbildung des Halogencyans zusetzt. Werden also die Reagenzien nicht pausenlos zusammengegeben, sondern läßt man vor Zugabe des Mischreagenses 5, 10 oder 20 min verstreichen, so erhält man im Endeffekt schwächere Färbungen,

deren zeitliche Zunahme die drei anderen Kurven in Abb. 3 zeigen. Zur Verhinderung der Hydrolyse muß dem entstandenen Halogencyan die Möglichkeit zu sofortiger weiterer Reaktion gegeben werden. Dies geschieht dadurch, daß nach Zusammengabe von Cyanid und Chlorwasser sofort das Mischreagens pausenlos hinzugefügt wird. Ein gewisser kleiner Zeitverlust ist dabei natürlich nicht zu vermeiden, er hält sich aber bei einiger Übung in den Grenzen von 5—10 sec und ist praktisch ohne Einfluß auf den Wert des Extinktionsmoduls. Es muß nur dafür gesorgt werden, daß alle erforderlichen Geräte zur Hand und die Büretten gefüllt sind.

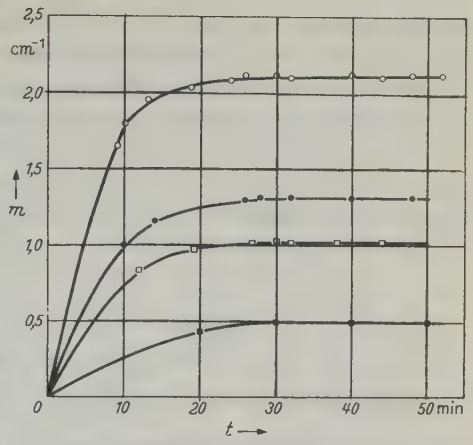


Abb. 3. Einfluß der Hydrolyse des Chlorcyans auf den Wert des Extinktionsmoduls des Dianilids. Die Pause, während der die Hydrolyse stattfindet, beträgt 0 (○), 5 (•), 10 (□) bzw. 20 (▪) min.

Es wurde schon oben erwähnt, daß Aceton eine stabilisierende Wirkung auf die Farbe ausübt. Es bewirkt aber auch eine Verlangsamung des Reaktionsablaufes. Schaltet man unmittelbar vor dem Acetonzusatz eine Pause ein, so ist der Endwert des erreichten Extinktionsmoduls um so kleiner, je länger die Pause war. Das Extinktionsmaximum wird zwar, wenn man kein Aceton zusetzt, in kürzerer Zeit erreicht, es bleibt aber nicht erhalten und der Extinktionswert sinkt ziemlich rasch wieder ab. Der Acetonzusatz führt zur Stabilisierung der Farbe und so erklärt es sich, daß der Endwert des Moduls um so tiefer liegt, je später der Acetonzusatz erfolgt (Abb. 4). Dieser Versuch scheint es nahezulegen, das Aceton bereits dem Mischreagens zuzusetzen, damit jede Pause bei der Acetonzugabe vermieden

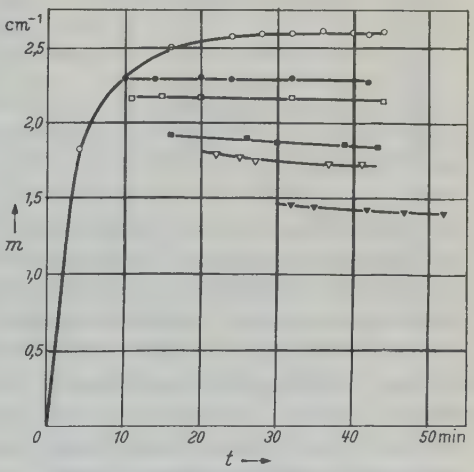
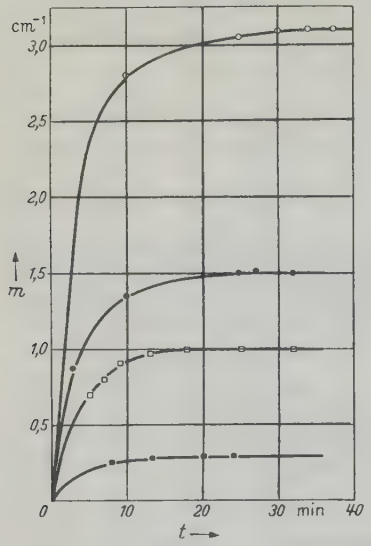


Abb. 4. Auswirkung einer Pause vor Zugabe des Acetons auf den Wert des Extinktionsmoduls des Dianilids. Die Pause beträgt 0 (○), 5 (•), 10 (□), 15 (▪), 20 (▽) bzw. 30 (▾) min.

wird. Gegen ein solches Verfahren spricht aber die Überlegung, daß sich in einem solchen Falle neue unkontrollierbare Reaktionswege eröffnen. In der Tat ließen sich auf diese Weise keine gut reproduzierbaren Werte erhalten. Besonders deutlich wird das eben Gesagte, wenn man die Ergebnisse betrachtet, die erhalten werden, wenn man die Reihenfolge der Reagenzienzusätze variiert (Abb. 5).

Auch die Pause, während der die Hydrolyse des Chlorcyans erfolgt, läßt sich nicht dadurch beseitigen, daß man das Chlor auf ein Gemisch



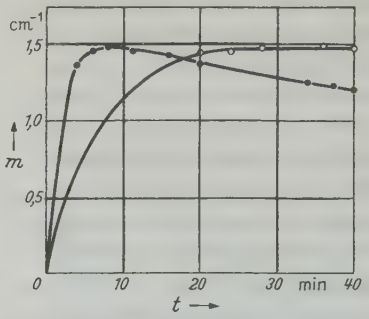


Abb. 5. Einfluß der Reihenfolge des Reagenzienzusatzes auf den Wert des Extinktionsmoduls des Dianilids. (o) nach der Arbeitsvorschrift. (•) Aceton + KCN + Cl_2 + Mischreagens pausenlos. (□) Aceton + Cl_2 + KCN + Mischreagens pauenlos.s (▪) Aceton + Cl_2, 10 min Pause, + KCN + Mischreagens.

Abb. 6 (nebenstehend). Einfluß eines Aceton- (o) bzw. Methanolzusatzes (•) auf die Stabilität der Farbe.

von Cyanidlösung und Mischreagens einwirken läßt. Jetzt hat das Chlor die Möglichkeit, nicht nur Chlorcyan zu bilden, sondern auch gleichzeitig das Benzidin zu oxydieren. Man erhält wieder im Endeffekt Werte, die großen Schwankungen unterworfen sind. Das gleichzeitige Vorliegen mehrerer Reaktionsmöglichkeiten für das Chlor erkennt man auch daran, daß die Ausbildung der endgültigen roten Farbe über einen braunen Farbton verläuft, der sonst nicht auftritt. Außerdem streuen die Werte und der Extinktionsmodul ist kleiner als bei Einhaltung der ausgearbeiteten Arbeitsvorschrift.

Wie schon eingangs erwähnt wurde, vertieft sich die Farbe des Mischreagenses im Verlaufe einiger Tage. Diese Tatsache ist auf die gleichzeitige Anwesenheit von Pyridin und Benzidinhydrochlorid in der Lösung zurückzuführen. Um diesen Effekt zu unterbinden, könnte man versuchen, Pyridin und Benzidinhydrochlorid nicht gemeinsam, sondern nacheinander dem Cyanid-Chlorwasser-Gemisch zuzusetzen. Der Versuch zeigt aber, daß es in einem solchen Falle nur zu einer sehr schwachen

Endfärbung kommt; der Extinktionsmodul hat einen etwa zehnmal geringeren Wert als bei Einhaltung der Arbeitsvorschrift. Es ist also von großer Wichtigkeit, daß in dem Augenblick, in dem die Anlagerung des Halogencyans an den Pyridinring erfolgt, sofort auch die Möglichkeit zur Weiterreaktion gegeben ist. Ist das Benzidin nicht gleichzeitig anwesend, so kommt es kaum noch zur Ausbildung des Glutakondialdehyd-Dianilids, weil die instabile Pyridinverbindung schon zum größten Teil zerfallen ist.

Um die bei Milton auftretende Niederschlagsbildung zu verhindern, wurden verschiedene Lösungsmittel auf ihre Wirksamkeit hin unter-

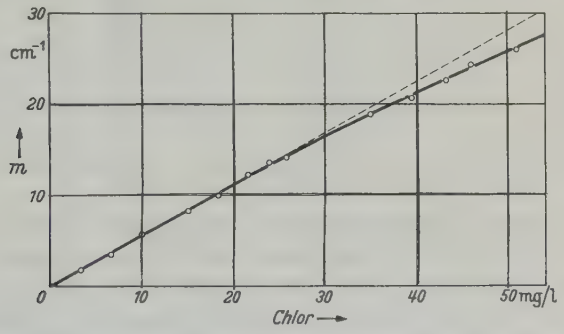


Abb. 7. Eichkurve bis zu einer Konzentration von 50 mg Chlor/Liter.

sucht. Das Aceton erwies sich, sowohl vom wirtschaftlichen als auch analytischen Standpunkt aus gesehen, am vorteilhaftesten. Die Abb. 6 zeigt als Beispiel die Ausbildung der Farbe bei Aceton- und bei Methanolzusatz. Man erkennt deutlich, daß bei Zusatz von Methanol das Maximum der Farbausbildung zwar wesentlich rascher erreicht wird, die Farbe jedoch nach sehr kurzer Zeit wieder zu verblassen beginnt, so daß die Festlegung des für die Analysenauswertung maßgeblichen Extinktionsmoduls mit Unsicherheit behaftet ist. Bei Verminderung der zugesetzten Acetonmenge beobachtet man übrigens den gleichen Effekt; das Farbmaximum wird zeitlich früher erreicht, ist jedoch nur kurze Zeit hindurch beständig.

Zur Untersuchung des Gültigkeitsbereiches des Beerschen Gesetzes und Ermittlung des analytischen Faktors wurde eine Reihe von Eichmessungen durchgeführt. Der Gehalt an Gesamtchlor wurde durch jodometrische Titration bestimmt und dann der Extinktionsmodul nach der oben angegebenen Arbeitsvorschrift ermittelt. Das Ergebnis dieser Messungen ist der Abb. 7 zu entnehmen. Die Abweichungen vom Beerschen Gesetz machen sich erst bei Konzentrationen von mehr als 25 mg Chlor im Liter bemerkbar. Bis zu diesem Gehalt gilt also der in der Analysenvorschrift angegebene analytische Faktor.

Während Jod noch in der Konzentration von 70 mg/l keine Farbe ergibt, führt Brom zu dem gleichen Ergebnis wie Chlor. Man erhält also die gleiche Eichkurve für Chlor und Brom, die Abszissenwerte stehen jedoch im Verhältnis der Atomgewichte der beiden Halogene. Eine solche mit Chlor und Brom aufgenommene Eichkurve, die wegen der kleinen Halogenkonzentration noch geradlinig ist, zeigt Abb. 8.

Die heute allgemein gebräuchliche o-Tolidinmethode ist, wie Goldenberg[1] gezeigt hat, in ihrer Anzeige abhängig vom CO_2-Gehalt des untersuchten Wassers. Die von uns ausgearbeitete Vorschrift ist so gehalten, daß ein Einfluß des Kohlendioxyds nicht feststellbar ist. Messungen an mit CO_2 gesättigtem Wasser ergaben die in Tab. 1 auszugsweise wiedergegebenen Werte.

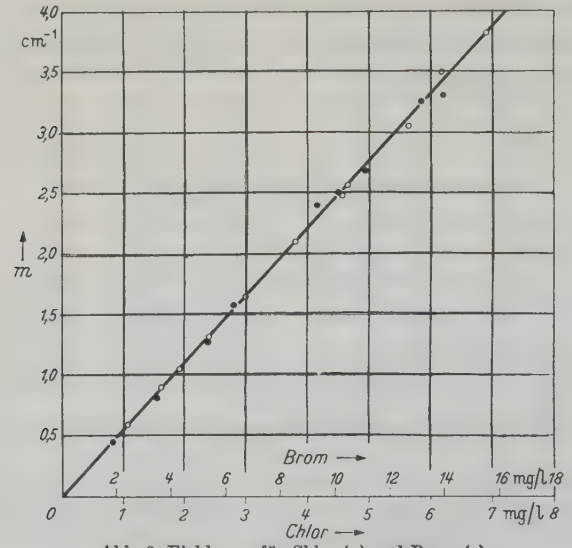


Abb. 8. Eichkurve für Chlor (o) und Brom (•).

Tabelle 1.

Vorhandener Chlorgehalt mg/l	Gefundener Chlorgehalt mg/l
1,24	1,31
2,60	2,55
3,49	3,54
6,12	6,01

Nach Aufstellung der Eichkurve haben wir einige Tage hindurch das Marburger Trinkwasser nach unserer und der o-Tolidinmethodenvorschrift von Goldenberg untersucht. Das Ergebnis der Messungen zeigt die Tab. 2.

Die Übereinstimmung der nach beiden Methoden gemessenen Werte kann als gut bezeichnet werden. Daß die nach der o-Tolidinmethode ermittelten Werte durchweg etwas kleiner sind, liegt an dem CO_2-Gehalt des Wassers.

Während die o-Tolidinmethode bei der Untersuchung von Abwässern nur unter größter Vorsicht zu verwenden ist, sprach die Pyridin-Benzidin-

methode noch auf 30 mg/l Fe(III) (unter Verwendung von Citronensäure, siehe Arbeitsvorschrift!), 10 mg/l Mn(IV) oder 70 mg/l Nitrit nicht an. Es sei bemerkt, daß z. B. die letztgenannte Nitritkonzentration bei Verwendung der o-Tolidinmethode einen Chlorgehalt von 0,60 mg/l vortäuscht.

Tabelle 2.

Datum	Uhrzeit	Gefundener Chlorgehalt in mg/l	
		Pyridin-Benzidin-Methode	o-Tolidin-Methode
14. 1. 52	17 Uhr	0,24	0,21
16. 1. 52	10 „	0,05	0,03
	18 „	0,08	0,07
17. 1. 52	16 „	0,31	0,24
18. 1. 52	16 „	0,56	0,52
21. 1. 52	10 „	0,01	0,01
	18 „	0,41	0,38
22. 1. 52	10 „	unter 0,01	nicht nachweisbar
	11 „	0,46	0,43

Um die Brauchbarkeit unserer Arbeitsvorschrift zu prüfen und festzustellen, ob sie auch in der Hand ungeübter Personen brauchbare Ergebnisse liefert, haben wir einige quantitativ arbeitende Studenten (durchschnittlich 4. Semester), die noch keine größeren Erfahrungen auf dem Gebiete des optisch-analytischen Arbeitens besaßen, gebeten, nach unserer Vorschrift den Chlorgehalt vorgelegter Wasserproben zu ermitteln. Die sehr befriedigenden Ergebnisse zeigt Tab. 3.

Tabelle 3.

Vorhandener Chlorgehalt mg/l	0,70	1,61	1,64	2,34	2,43	3,50	3,68	4,24	6,32	6,92	8,00
Gefundener Chlorgehalt mg/l	0,72	1,63	1,55	2,28	2,41	3,53	3,74	4,08	6,32	6,94	8,10

Dabei ist natürlich zu berücksichtigen, daß die durch jodometrische Titration ermittelten Werte der ersten Spalte ebenfalls nicht fehlerfrei sind.

Zusammenfassung.

Es wird eine Vorschrift zur optischen Bestimmung von Chlor in Trink-, Bade- und Abwässern unter Verwendung des Leitz-Kompensationsphotometers gegeben. Die neue Bestimmungsmethode hat gegenüber der allgemein gebräuchlichen o-Tolidinmethode den Vorteil größerer Selektivität. Sie spricht außer auf Chlor nur noch auf Brom an, und zwar in quantitativ gleicher Weise. Es kann daher in Wässern, die Chlor neben Brom enthalten, der Gesamthalogengehalt bestimmt werden. Die Methode ist im Gegensatz zur o-Tolidinmethode unempfindlich gegen

Eisen(III), Mangan(III, IV), Nitrit und Kohlendioxyd. Das Beersche Gesetz ist erfüllt im Bereich 0—25 mg Chlor/Liter.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn cand. chem. H.-J. Sasse danken wir für wertvolle Hilfe bei den vorbereitenden Arbeiten.

Literatur.

[1] Goldenberg, L.: Mikrochemie **18**, 235 (1935). — Ellms, J. W., and S. J. Hauser: Ind. Eng. Chem. **5**, 915 (1913); **6**, 553 (1914). — [2 u. 3] Vgl. diese Z. **77**, 376 (1929). — [4] Zincke, Th.: Liebigs Ann. **333**, 340 (1904). — [5] König, W.: J. f. prakt. Chem. **69**, 105 (1904). — [6] Alexejew, R. I.: Chem. Zbl. **1941/I**, 2424. — [7] Milton, R. F.: Nature **164**, 448 (1949); vgl. diese Z. **131**, 57 (1950). — [8] Liebmann, H. (G. F. Houghton): Analyst **75**, 184 (1950); vgl. auch diese Z. **134**, 392 (1952). — [9] Lammers, E.: Arch. d. Badewes. **4**, 41 (1951).

Prof. Dr. E. Asmus, Marburg/Lahn, Andréstraße 19.

Berichte über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Papierchromatographie anorganischer Ionen. Mit allgemeineren Fragen der *Trennung anorganischer Ionen durch Papierverteilungschromatographie* befaßt sich eine Arbeit von W. Joe Frierson und Mary Jo Ammons[1]. Die Verfasser behandeln neben anderen Punkten den Einfluß des Säuregehalts des Waschmittels (Butanol) und stellen in diesem Zusammenhang fest, daß starke Ansäuerung, z. B. durch 1 n Salzsäure, die (Abwärts-)Wanderung beschleunigt und die relative Lage einiger Tüpfelflecken beeinflußt. Für Silber-, Blei- und Quecksilber(I)-Ionen ist HCl nicht anwendbar, weil sich deren unlösliche und damit nicht wanderungsfähige Chloride bilden. Durchweg führt Butanol-Essigsäurelösung mit einem p_H-Wert von etwa 4 zu recht zufriedenstellenden Resultaten.

F. H. Pollard, J. F. W. McOmie und I. I. M. Elbeih[2] weisen darauf hin, daß sich der *Nachweis von Kationen vielfach auch günstig durch Fluorescenzeffekte* führen läßt. Nach Durchführung der üblichen Chromatographier-Technik [essigsaure, 0,1 n Probelösung in Tropfen zu 5 mm Tüpfeldurchmesser auf Whatman-Papier Nr. 1; Entwicklung entweder mit Butanol-Essigsäure-Acetessigester[3]-Wasser (50 : 10 : 5 : 35%) oder Collidin-Wasser (50 : 50%)] werden die Papiere mit UV-aktiven Reagenzien besprüht, trocknen gelassen und unter der UV-Lampe beurteilt. Erfolg versprechen z. B. Anthranilsäure, Kojisäure, Morin, 1- und 2-Naphthylamin-8-sulfonsäure. Einige der Tüpfel zeigen hierbei Fluorescenz, andere wieder erscheinen durch charakteristische Löschung von Fluorescenzlicht dunkel. Weitere Effekte lassen sich, zum

[1] J. chem. Educat. **27**, 37 (1949).

[2] Nature **163**, 292 (1949).

[3] Kleine Zusätze von Acetessigester (ebenso von Glycerin) sollen dazu neigen, die Tüpfel zu „konzentrieren" und Schwanzbildung zu unterdrücken.

mindesten bei einzelnen Reagenzien, durch Dämpfen der Chromatogramme mittels Ammoniaks erzielen; durch diese Prozedur werden z. B. bei Anwendung von Kojisäure dunkle Hg(II)-Flecken zur Fluorescenz angeregt, die Fluorescenz anderer Tüpfel dagegen gedämpft (Mg) oder ganz unterdrückt (As^{III}).

R. Klockmann.

In Fortführung dieser Arbeiten unternehmen F. H. Pollard, J. F. W. McOmie und I. I. M. Elbeih[1] den Versuch, die *qualitative Analyse anorganischer Verbindungen* ohne vorherige chemische Trennung ganz allein auf papierchromatographischem Wege durchzuführen. Hierzu wurde zunächst das Verhalten von 24 Kationen in bezug auf ihre Bewegung im Papierstreifen bei Verwendung verschiedener komplexbildender Lösungsmittelgemische untersucht.

Als Lösungsmittelgemische wurden verwendet: Butanol mit Wasser, Salpetersäure und Zusätzen[2], ferner a) Butanol-2n Salpetersäure (1 : 1) und 0,1% Dibenzoylmethan oder 1% Acetylaceton, b) Butanol- 1 n Salpetersäure (1 : 1) mit 5% Acetessigester oder mit 1% Antipyrin, c) Butanol-0,1 n Salpetersäure (1 : 1) mit 0,5% Benzoylaceton, ferner d) Collidin mit 0,4 n Salpetersäure (1 : 1) oder auch Pyridin an Stelle von Collidin oder eine Mischung von 100 ml reinstem Dioxan mit 1 g Antipyrin, 1 ml konz. Salpetersäure und 2,5 ml Wasser.

Wie eine Zusammenstellung der nach früher beschriebenem Verfahren bestimmten R_f-Werte[2] für die Kationen Ag, Hg, Pb, Bi, Cu, Cd, As, Sb, Sn, Al, Cr, Fe, Zn, Mn, Co, Ni, Ca, Sr, Ba, Mg, K und Na in diesen Lösungsmittelmischungen zeigt, hängt die Bewegung nicht allein von letzteren ab, auch der p_H-Wert, die Temperatur und Art und Behandlung des Papiers verändern die Bewegung. Bei verschiedenen Kationen sind auch Verdrängungsvorgänge zu berücksichtigen. Eine Analyse läßt sich daher nur auf empirischen Ergebnissen aufbauen.

Die Fixierung und teilweise Identifizierung bestimmter Kationen erfolgt durch Sprühmittel. Schwefelammonium ist nur geeignet, sofern farbige Sulfide entstehen. Sehr gut hat sich ein Gemisch von Kojisäure und 8-Oxychinolin und Betrachtung im UV bewährt, speziell mit Rücksicht auf einen ausreichend empfindlichen Nachweis.

Die *Anwendung dieser Untersuchungen* auf die qualitative Analyse einiger *Kationgemische*, bis zu sieben Kationen enthaltend, wird für (A) Butanol-Wasser-Benzoylaceton, (B) Collidin-Wasser und (C) Dioxan-Antipyrin beschrieben[3]. Die Verwendung dieser Gemische einzeln oder in Kombination und im ein- bzw.zweidimensionalen Chromatogramm bestätigt im allgemeinen die in den Voruntersuchungen ermittelten R_f-Werte[2].

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von As, Sb und Sn, oder bei sehr großem Überschuß eines Salzes treten allerdings Störungen auf. Auch stören Phosphate, Tartrate, Arsenate oder größere Mengen an Ammoniumsalzen.

Mit (A) konnten eindimensional folgende Gemische analysiert werden: As, Hg und Pb; Hg, As, Fe neben einem der Kationen Ag, Pb, Bi, Al, Cd, Mn, Co, Ni, Ca, Sr, Ba, Mg, K oder Na; Cu, As, Fe neben Ag, Zn, Mn, Co, Bi, Ni, Ca, Sr, Ba, Mg, K oder Na; Pb, Cd, Cu, As und Fe; Hg, Bi, Cu und Cd, sowie As, Sb und Sn. Mit (B) wurden ebenso die Gemische analysiert: Pb und Ag oder Zn; Hg und Cd oder Zn; Bi und Cd; Cu neben Hg, Fe oder Zn; Co und Ni; Zn, Mn, Co und Ni; Ca, Ba und Sr; Mg, K und Na; Ca, K und Na; Mg, Ca, K und Na; Zn, Mg, Ca, Sr und Ba;

---

[1] J. Chem. Soc. (Lond.) **1951**, 466. Univ. Bristol.

[2] Pollard, F. H. u. Mitarb.: Trans. Farad. Soc., Disc. 7, 183 (1949).

[3] Pollard, F. H., J. F. W. McOmie und I. I. M. Elbeih, J. chem. Soc. (Lond.) **1951**, 470.

Mn, Mg, K und Na sowie Zn, Mg, Ca, K und Na. Mit (C): Ag, Hg und Pb; Cu, Hg und Bi mit Ag, Pb, Al oder Zn; Cd, Hg und Bi mit Al, Zn, Co, Ca oder K; Fe und Bi; Cu, Bi und Mn, Ni oder Mg.

Die Analysen lassen sich erheblich erweitern, wenn zweidimensional und mit zwei oder gar drei Lösungsmittelgemischen hintereinander chromatographiert wird. Mit geringen Abänderungen lassen sich auch Gemische von Cd und Zn, Th und U sehr gut trennen und analysieren, ebenso z. B. K, Ti, V, Mo und Fe und viele andere mehr.

Neben den Untersuchungen an Kationen ist auch über Ergebnisse berichtet, die sich in analoger Weise an den Anionen Cl, Br, J, SCN, ClO_3, BrO_3, JO_3, CO_3, CrO_4, SO_4, NO_3, NO_2, PO_4, AsO_2 und AsO_3 mit verschiedenen Lösungsmittelgemischen erzielen ließen. Alkalische Lösungen liefern die beste Trennung (z. B. Butanol-Pyridin-1,5 n Ammoniak im Verhältnis 2:1:2). So können analysiert werden: Cl neben J oder neben J und Br; Br neben SCN oder neben NO_3 und SCN; Br neben NO_3 oder SCN; J neben NO_3.

Zur Identifizierung eignen sich ammoniakalische Silbernitratlösung oder z. B. Naphthylaminsulfonsäure, mittels der auch gezeigt wird, daß Anionen und Kationen sich unabhängig voneinander bewegen können, speziell wenn Na oder K als Kation vorliegen.

Es wird in einem 3. Teil[1] auch eine Analyse eines Gemisches von 22 Kationen ausführlich beschrieben, deren Identifizierung in den Gruppen

A: Pb, Ag, Hg, As, Sb;
B: Cr, Mn, Cu, Co, Ni, Bi, Fe;
C: Sn, Sr, Ba, Cd, Zn, Al, Mg, Ca;
D: Na, K

ausgeführt wird. Chromatographiert wird mit Lösungsgemisch (A). Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Die Analyse stellt ein Beispiel dafür dar, daß gewisse Verdrängungsvorgänge die Trennung auf dem Papier vielfach derart unterstützen, daß sie trotz sehr geringer R_f-Unterschiede möglich wird.

In Erweiterung der vorstehenden Untersuchungen geben F. H. Pollard, J. F. W. McOmie und H. M. Stevens[2] eine Methode an, nach der auch Ce, Li, Mo, Tl, Ti, U, V und W in den Analysengang einbezogen werden. Sind die Metalle nur in Spuren zugegen, dann ist eine Konzentrierung über Ionenaustauscher als Voranalyse vorgesehen. Eine Analyse gestaltet sich im wesentlichen wie folgt:

Zunächst werden die Proben durch Kochen gelöst, und zwar zur Analyse auf A: Ag, Pb, Hg, Tl, As und Sb in 2 ml 2 n Salpetersäure; B: Cr, Ce, Mn, Co, Cu, Ni, Bi, Fe, Ti und U sowie C: Sn, Sr, Ba, Cd, Zn, Al, Mg und Ca; und D: Li, Na und K in 2 ml 2 n Salzsäure; und schließlich E: Mo, W und V in geringem Überschuß 10%iger Natronlauge. Mit Butanol-Benzoylaceton-Wasser-Gemisch[3] wird dann das Chromatogramm auf verschiedenen Papierstreifen entwickelt, von denen jeder getrennt getestet wird.

Zur Kennzeichnung der Elemente aus Gruppe A wird z. B. mit Kaliumchromatlösung besprüht und mit Ammoniakdämpfen behandelt (Ag-, Pb- und Hg-Nachweis). Zum Tl-Nachweis, das mit Blei koincidiert, wird auf gesondertem Streifen mit warmem Wasserstoffperoxyd besprüht: Tl liefert einen dunkelbraunen Fleck, der mit Schwefeldioxyd entfärbt wird. Oder das Chromatogramm wird mit Rho-

[1] Pollard, F. H., J. F. W. McOmie und H. M. Stevens, J. chem. Soc. (Lond.) **1951**, 771.

[2] J. chem. Soc. (Lond.) **1951**, 1863. Universität Bristol.

[3] Vgl. diese **Z. 136**, 279 (1952).

dizonsäure besprüht, wobei Tl einen Purpurfleck verursacht, der mit 2 n Salzsäure entfärbt werden kann, während Violettfärbung Pb anzeigt.

Elemente der Gruppe B werden teils mit Natriumhypobromit (Cr, Ce, Mn, Co, Cu und Ni) oder mit ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd (Ce, Bi, Ti, U, Pb, Fe, Co und Cu), teils mit Rhodankalium-Acetonlösung (Bi, Fe, Co, Ti und U) oder mit Kaliumferrocyanidlösung (U, Bi) oder auch mit Tannin (Fe, Ti) fixiert bzw. gekennzeichnet und durch Behandeln mit saurem Wasserstoffperoxyd (Cr), Ammoniumsulfid (Ce) und ähnlichen Reagenzien identifiziert, sofern keine ausreichenden R_f-Unterschiede vorliegen.

In Gruppe C kann Tl mit Rhodizonsäure an seiner Purpurfärbung erkannt werden, die bei Besprühen mit Salzsäure-Essigsäure-Gemisch verschwindet; bei Gegenwart von Sr aber muß Tl in Gruppe A bestimmt werden.

Li ist nur schwer neben Sr, Ba und Mg zu erkennen, so daß es besser in Gruppe D an der Fluorescenz (nach Besprühen mit Uranylacetat-Reagens) identifiziert wird, wobei es sich von Na an seinem deutlich verschiedenen R_f-Wert unterscheidet. Notfalls muß ein Flammentest zu Hilfe genommen werden.

Mo in Gruppe E kann nach Besprühen mit Na-Phosphatlösung und Erwärmen an einer Gelbfärbung identifiziert werden, die bei Besprühen mit Zinnchlorürlösung in Blau übergeht. Hier ist auch der Nachweis von W neben V möglich durch Besprühen mit Kojisäure und Beobachten der Fluorescenz nach Behandeln mit Ammoniakdämpfen sowie die Identifizierung von V mit Tannin.

Für eine ins einzelne gehende Gesamtanalyse muß auf die Originalarbeiten verwiesen werden. K. Cruse.

Über *qualitative Trennungsmöglichkeiten der Kupfer- und Zinngruppe* berichtet auch M. Lederer[1]. Die angewendete Technik war, in Anlehnung an R. J. Williams und H. Kirby[2], aufsteigende, auf etwa 30 Std ausgedehnte Entwicklung eines in einer Schale stehenden Papierzylinders mit Butanol/1 n Salzsäure. Die Flecken der *Zinngruppe* lassen sich durch einfaches Begasen des Chromatogramms mit H_2S hervorufen. Für die Metalle der *Kupfergruppe*, besonders Cadmium und Blei, ist Neutralisieren einer eventuellen Papieracidität erforderlich, was, nachdem die Bogen zu ihrer Entwässerung kürzere Zeit auf Löschpapier gestellt wurden, in einer Kammer mit NH_3-Dämpfen erfolgt. Dann läßt man auch hier H_2S-Gas einwirken. Außer den Sulfidtüpfeln entsteht zunächst auch ein dunkler Untergrund, der jedoch beim Trocknen an der Luft über Nacht verschwindet. Dabei tritt an der Grenze der wäßrigen Phase eine braune Linie auf, jenseits deren sich entwässertes Butanol befindet, das mehrere Zentimeter über die wäßrige Phase hinausreicht. In diesem Gebiet wird Quecksilber gefunden ($R_f = 1{,}05$). *Kupfer* bildet einen scharf begrenzten runden schwarzen Fleck vom $R_f = 0{,}1$. In Gegenwart von Blei (vgl. auch weiter unten) überschneidet sich dessen diffuse Tüpfelpartie mit dem Cu. Die Identifizierung gelingt leicht durch Dämpfen mit NH_3 (Blaufärbung). *Cadmium* und *Wismut* liefern Tüpfel von fast gleichem R_f (0,61; 0,65). Die Trennung erfordert daher mindestens 15 cm Entwicklung, wobei sich 2 aneinandergrenzende Flecken, braunes Bi über gelbem Cd, auszubilden beginnen. Bei nicht ganz vollständiger Trennung kann das gelbe CdS am besten nach erfolgtem Trocknen *in durchfallendem Licht* erkannt werden. Der Hauptanteil von *Blei* ist unbeweglich ($R_f \sim 0$); nur kleine Mengen diffundieren vom schwarzen Ausgangsfleck hinweg und erzeugen dabei eine Diffusionszone von etwa 2 cm. *Arsen(III)* bildet einen gelben Fleck; R_f 0,67—0,73. *Zinn(II)* wandert

[1] Analyt. Chim. Acta (Amsterd.) **3**, 476 (1949). Sydney Technical College, Sydney, Australien.

[2] Science **107**, 481 (1948).

bei einem R_f von 0,96—0,99 unmittelbar hinter der Front des Wassers. Da die letztere meist selbst bräunlich ist, lassen sich kleine Zinnmengen oft nicht mehr sicher erkennen. *Antimon(III)* wird stark adsorbiert und bildet einen charakteristischen „Schwanz" (Abb. 1b). Diese Adsorption macht es auch unmöglich, eine Mischung *aller* Kupfer- und Zinnmetalle zu trennen. Dagegen bereitet die Trennung lediglich von As^{III}, Sb^{III} und Sn^{II}, für die sogar ein Chromatogramm von 10 cm ausreicht, keinerlei Schwierigkeiten. Die Verhältnisse werden durch Abb. 1a—c

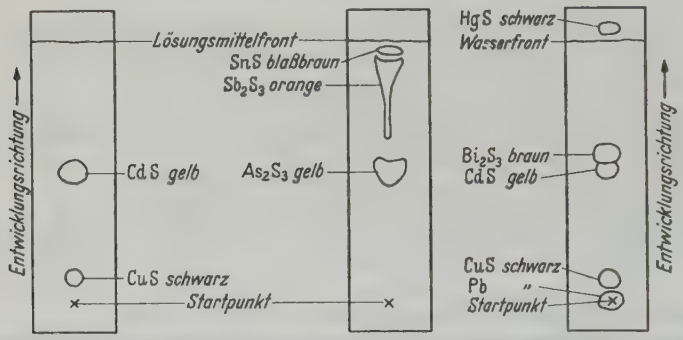


Abb. 1. Trennungen der H_2S-Gruppe nach LEDERER mit Butanol/n Salzsäure. a) Trennung Kupfer-Cadmium. b) Trennung der Zinngruppe. c) Trennung der Kupfergruppe.

näher veranschaulicht. Sehr gute Trennungen lassen sich schon mit 50 μg der Metall-Ionen durchführen; 100 μg erzeugen bereits Flecken von etwa 2 cm².

R. KLOCKMANN.

Die papierchromatographische Bestimmungsmethode der Ionen Ag^+, Hg^{++}, Pb^{++}, Bi^{3+}, Cu^{++}, Cd^{++}, As^{3+}, Sn^{++}, Sb^{3+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Co^{++}, Ni^{++}, Mn^{++}, Cr^{3+}, Zn^{++} und UO_2^{++} nach C. ROMANO[1] zeichnet sich durch Empfindlichkeit, Schnelligkeit, Spezifität und praktische Verwendbarkeit aus. Organische Substanzen müssen vor der Prüfung zerstört werden. Leitgedanke der Methode ist, zunächst eine Trennung in Gruppen und Untergruppen nach klassischem Schema (TREADWELL) durchzuführen und diese dann papierchromatographisch weiter zu untersuchen. In saurer Lösung werden mit H_2S die II. Gruppe sowie Ag gefällt. Der Niederschlag wird mit gelbem Schwefelammon behandelt und in der Lösung das As abgetrennt und für sich durch die Molybdänblau-Reaktion nachgewiesen. Der in gelbem Schwefelammon unlösliche Rückstand wird mit konz. HCl + H_2O_2 behandelt, auf ein kleines Volumen eingeengt und mit verdünnter HCl aufgenommen. Unlöslich bleibt AgCl, welches nach Zusatz von KCN mit p-Dimethylaminobenzilidenrhodanin nachgewiesen wird. Im Filtrat der II. Gruppe wird zunächst H_2S vertrieben und dann werden mit NH_4OH + NH_4Cl Al, Cr, Fe und UO_2 gefällt, aus der Lösung Co, Mn, Ni und Zn mit H_2S herausgeholt. Alle Kationen werden schließlich als Chloride der Papierchromatographie auf Papier 597 von Schleicher & Schüll zugeführt (bis auf Ag und As, wie o. a.). Die Empfindlichkeit des Nachweises für Kationen der II. Gruppe liegt bei 100 μg und für Kationen der III. Gruppe bei 50 μg. Als Lösungsmittel für die II. Gruppe dient mit n Salzsäure gesättigtes Butanol[2], für die III. Gruppe 90 Teile Aceton + 5 Teile Glycerin HCl + (Feuchtigkeit in der

[1] Boll. Soc. Ital. Biol. sper. **26**, 604 (1950). Istituto die Medicina Legale e delle Assicurazioni dell'Università di Napoli.

[2] Vgl. M. LEDERER, Anal. Chim. Acta **3**, 476 (1949); vgl. das vorstehende Referat.

Kammer ca. 65%). Die Entwickler für die einzelnen Ionen ergeben sich aus der nachfolgenden Tabelle (Reag. Caille-Viel = Antipyrin + NaJ):

Kation:	R_f-Wert:	Farbe der Flecken:
Cu^{++}	0,08—0,13	schwarz mit H_2S, blau mit NH_3, braun mit Reag. von Caille-Viel.
Cd^{++}	0,56—0,65	gelb mit H_2S
Bi^{3+}	0,61—0,68	braun mit H_2S, orange mit Reag. v. C.-V.
Pb^{++}	0,00	schwarz mit H_2S
Sb^{3+}	Absorpt. a. dem Papier	orange mit H_2S, goldgelb mit Reag. v. C.-V.
Sn^{++}	0,95—0,99	braun mit H_2S
Al^{3+}	ca. 0,05	rot mit Alizarin S
Cr^{3+}	ca. 0,21	grün mit Diphenylthiocarbazid, violett in etwas saurem, braun in neutralem, orange in alk. Medium.
Fe^{3+}	ca. 1,1—1,2	blau mit Kaliumferrocyanid
UO_2^{++}	ca. 1,1—1,2	braun mit Kaliumferrocyanid
Co^{++}	ca. 0,88	blau mit Ammoniumrhodanid
Mn^{++}	ca. 0,4	blau mit essigsaurem Benzidin + NaOH 0,05 n.
Ni^{++}	ca. 0,19	rot mit Dimethylglyoxim
Zn^{++}	ca. 0,3	rot mit Diphenylthiocarbazid.

P. Schmidt.

A. Lacourt, Gh. Sommereyns, Ed. de Geyndt und Od. Jacquet[1] berichten über die *papierchromatographische Trennung von Kationen*[2]. Fe, Ti, Al, V, Ni, Co und Cu werden in Form ihrer Chloride auf Filtrierpapier Whatman Nr. 1 und 4 mit organischen Lösungsmitteln entwickelt. Die besten Ergebnisse werden erzielt, wenn die Analysenlösungen stark salzsauer sind. Zur Sichtbarmachung der Chromatogramme dienen 8-Oxychinolin für Fe, Ti und Al und H_2S für Ni, Co und Cu.

Ein *papierchromatographischer Nachweis von Kupfer neben Kobalt* wird von H. v. Hahn, E. Sorkin und H. Erlenmeyer[3] angegeben. Die Trennung der in Form der Acetate vorliegenden Kationen gelingt nach der Arbeitsweise von F. H. Pollard, J. F. W. McOmie und I. I. M. Elbeih[4]. Als bestes Lösungsmittel erwies sich die nichtwäßrige Phase eines Gemisches aus 100 ml Butanol, 50 ml Eisessig, 20 ml Acetessigester und 150 ml Wasser. Es wurde aufsteigend bei Zimmertemperatur chromatographiert; Versuchsdauer 24 Std. Für den Nachweis von Co^{++} und Cu^{++} wurde Violursäure[5] benützt, die mit Co^{++} zunächst einen grünen, nach 1—2 Tagen gelb werdenden Farbfleck und mit Cu^{++} einen gelbbraunen Farbfleck gibt. Erfassungsgrenze: 0,3 μg Co^{++} und Cu^{++}. Bei Verwendung des angegebenen Lösungsmittels bildet Co^{++} stets drei dicht untereinanderliegende Farbflecken mit den R_f-Werten 0,51, 0,46 und 0,40, die vermutlich verschiedenen Solvatkomplexen von Co^{++} zuzuordnen sind. Cu^{++} zeigte einen R_f-Wert von 0,64. H. Sperlich.

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 117 (1951). Univ. Brüssel.

[2] Vgl. auch diese Z. **132**, 400 (1950).

[3] Experientia (Basel) **7**, 258 (1951).

[4] Nature **163**, 292 (1948).

[5] Erlenmeyer H. und W. Schönauer, Helv. chim. acta **24**, 878 (1941); H. Erlenmeyer und J. Schmidlin, Helv. chim. acta **24**, 1213 (1941); vgl. diese Z. **126**, 116 (1943).

A. Lacourt, Gh. Sommereyns und E. de Geyndt[1] suchen die Frage zu klären, warum 1,4-Dioxan *Papierchromatogramme von Eisen(III)* bisweilen sehr scharf, in anderen Fällen diffus entwickelt. Sie führen die Unterschiedlichkeit auf H_2O_2 und Essigsäure zurück, die durch Hydrolyse und Oxydation des Lösungsmittels entstehen können. Licht und Luftfeuchtigkeit beschleunigen diesen Effekt. Chromatogramme, die mit Dioxan im Sonnenlicht entwickelt werden, fallen alle verwaschen aus. Die Luftfeuchtigkeit während des Trocknungsprozesses des Papiers beeinflußt beispielsweise die Lage der Fe- und Al-Zone aus ameisensauren Lösungen dieser Kationen. Effekte dieser Art dürften daher auch in anderen Fällen für anomales und nicht reproduzierbares Verhalten verantwortlich zu machen sein.

R. Klockmann.

M. Lederer[2] hat papierchromatographisch die *R_f-Werte von Kationen* gemessen. Grundsätzlich müssen 4 Faktoren berücksichtigt werden, die das Verhalten von Kationen beeinflussen und die Ermittlung von R_f-Werten erschweren können: 1. Fällung durch das Lösungsmittel (Ag^+, Tl^+). 2. Extraktion völlig löslicher Komponenten. 3. Komplexbildung zwischen Lösungsmittel und Kation. 4. Nebenreaktionen (verzögerte Lösungsvorgänge, Solvolysen, Reduktionen usf.).

Die R_f-Werte wurden nach einem früher beschriebenen Verfahren[3] in Butanol gemessen, das entweder mit n Salzsäure, mit 10%iger Salpetersäure oder mit 10%iger bzw. 20%iger Bromwasserstoffsäure gesättigt war. Die R_f-Werte wurden auf wäßrige Lösung bezogen und tabelliert.

Die Identifizierung der Chromatogramme erfolgte zur Kenntlichmachung von Ag^+, As^{3+}, Sn^{2+} und Sb^{3+} durch Behandeln des Papiers mit Schwefelwasserstoff. Zur Identifizierung von Pb^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Pt^{4+}, Pd^{2+}, Au^{3+}, RuO_4^{2-}, MoO_4^{2-} und Rh^{3+} wurde das Papier vor der Schwefelwasserstoffbehandlung mit Ammoniakdämpfen neutralisiert. Besprühen mit alkoholischem ammoniakalischem Alizarin läßt Al, Zr, Th, Didym und In an der Anfärbung erkennen, sofern einige Stunden getrocknet wird, um freies Alizarin durch Oxydation zu entfernen. Chinalizarin läßt in gleicher Weise Al, Cr, Ce, Y, Er und Be erkennen; K, Cs und Rb können mit Dipikrylamin in wäßriger Sodalösung und Eintauchen in verdünnte Salpetersäure identifiziert werden. Azoresorcin und Nachbehandeln mit Natronlauge wird für den Mg-Nachweis verwendet. Zn, Ca und U werden mit Ferrocyanid, Ti und V^{5+} mit Wasserstoffperoxyd, Sr und Ba an der Rotfärbung mit Ammoniumrhodizonat identifiziert.

Geht man davon aus, daß ein Unterschied der R_f-Werte von 0,1 für eine quantitative Trennung erforderlich ist, so läßt sich feststellen: U^{4+} kann von allen Kationen mit Ausnahme des Quecksilbers(II) getrennt werden. Mo kann von allen, In und Be können nur gemeinsam von allen abgetrennt werden. Zur quantitativen Trennung von Pt-Metallen ist eine Butanollösung zweckmäßig, die an 10%iger Salzsäure und an 10%iger Salpetersäure gesättigt ist. Fe, Co und Ni, Alkalien und Erdalkalien können aus den untersuchten Lösungsmitteln quantitativ nicht abgetrennt werden.

In Fortsetzung dieser Untersuchungen hat M. Lederer[3] die *R_f-Werte einiger Metalle* in salzsäurehaltigem Äthyl-, Isopropyl-, Butyl- und Amylalkohol annähernd gleichen Wasser- und Säuregehalts auf ihre Abhängigkeit von der Zahl

---

[1] Mededel. Vlaam. Chem. Ver. **12**, 91 (1950); durch Chemical Abstracts **44**, 10572 (1950).

[2] Anal. Chim. Acta (Amsterdam) **4**, 629 (1950). Australian J. Sci. **12**, 78 (1949); Sydney Technical College, Sydney, Australien.

[3] Anal. Chim. Acta (Amsterd.) **5**, 185 (1951). Sc. Dept., Newcastle Techn. Coll., Newcastle, N. S. W., Australien.

der C-Atome des verwendeten Alkohols systematisch untersucht. In längerkettigen Alkoholen sind die R_f-Werte in der Regel klein, sie steigen mit kürzer werdender Kette in Art einer S-Kurve an. Je nach Art des chromatographierten Metalls beobachtet man in den untersuchten Alkoholen den Anfang, das Ende oder den Hauptteil dieser S-Kurve. So erreicht man bei Fe, Co und Ni ein $R_f = 1$ überhaupt nicht, bei Tl^{3+}, Hg^{2+} und Au^{3+} dagegen beobachtet man nur hohe R_f-Werte. Bi, Cd, Be und Pd zeigen von C_2- bis zu C_5-Alkoholen R_f-Werte zwischen 1,0 und 0,25 (Abb. 2). Ausnahmen bilden Ionen, die durch Ag^+, Tl^+ und Pb^{2+} gefällt werden, sowie As^{3+} und MoO_4^{2-}, welche R_f-Werte besitzen, die von der Art des Alkohols unabhängig sind.

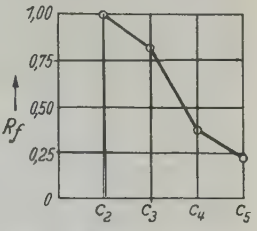


Abb. 2. R_f-Abhängigkeit von der Alkohol-Molekülänge für Cd^{2+}.

Als Lösungsmittel wurden verwendet: Amylalkohol, der durch Schütteln mit 2 n Salzsäure, Butylalkohol, der mit 1 n Salzsäure gesättigt war. 90 ml Isopropylalkohol bzw. Äthylalkohol wurden mit 10 ml 5 n Salzsäure vermischt.

Es wird 12—14 Std entwickelt und nach dem Trocknen mit Schwefelwasserstoff oder anderen Reagenzien gekennzeichnet.

In Amylalkohol können Tl und Hg leicht chromatographisch von anderen Metallen abgetrennt werden (Kennzeichnung mit KJ bzw. Schwefelwasserstoff). In Äthylalkohol kann Zr von Al, Ce, Dd und Th getrennt

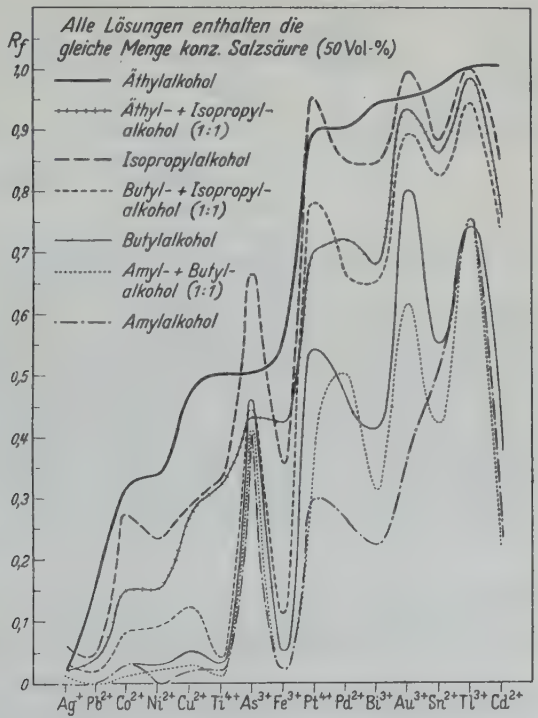


Abb. 3. R_f-Abhängigkeit vom Lösungsmittel-Gemisch.

werden (Kennzeichnung mit Oxin und Beobachten der Fluorescenz). Äthylalkohol ist zur chromatographischen Analyse besonders geeignet, z. B. für Gemische von Pb, Cu, Bi und Cd oder von Zr, Ce, Al und Be und zur Trennung des Eisens von Co und Ni, von Ba und Sr oder As und Sb.

Weiterhin haben W. R. Walker und M. Lederer[1] auch die *R_f-Werte von Metallen* bei Verwendung von salzsäurehaltigen Alkoholgemischen (1 : 1) gemessen. Die R_f-Werte sind hierbei mit einigen Ausnahmen nicht unerheblich kleiner als in ungemischten Alkohollösungen. Elemente der Kupfergruppe lassen sich aber mit einem 1 : 1-Gemisch salzsäurehaltigen Äthyl- und Isopropylalkohols noch vollkommen trennen. Die sehr umfangreichen Meßergebnisse sind in Abb. 3 (S. 285) übersichtlich zusammengestellt. K. Cruse.

Zur *Abtrennung und gravimetrischen Bestimmung von Thallium* benutzen J. R. A. Anderson und M. Lederer[2] mit Vorteil eine besondere Technik (Abb. 4). Verwendung finden hier 6 mm starke Streifen einer bestimmten Filtermasse[3], und zwar in den Abmessungen 25×150 mm, die auf einem Kreisfleck von 25 mm Durchmesser 1—2 ml Lösung mit etwa 50 mg Thallium aufzusaugen vermögen.

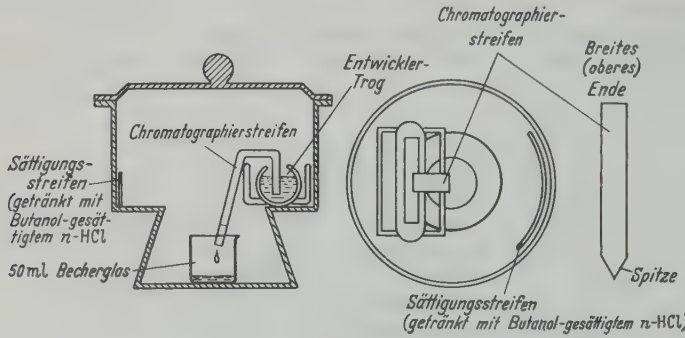


Abb. 4.

Es wird absteigend mit Butanol/n HCl entwickelt. Thallium(III) wandert sehr rasch, nur von Au^{III} und Hg^{II} begleitet und daher durch Auffangen der ersten Milliliter abtropfenden Butanols leicht und quantitativ von allen anderen Metallen (Fe, Co, Ni, Cu usw.) zu trennen. Im Regelfall sollen etwa 5 ml Flüssigkeit aufgefangen werden. (Es wird dabei empfohlen, sich durch einen einmaligen Vorversuch mit Fe und Natronlauge von der wirklich ausreichenden Trennschärfe zu überzeugen; Fe soll mindestens 10—15 mm vom unteren Streifenende entfernt abschließen.) Das Butanol-Filtrat wird zu seiner weiteren Verarbeitung mit gleichen Raumteilen Äthanol und Wasser verdünnt und auf wenige Milliliter (bis zum Verschwinden des Butanolgeruchs) eingedampft. Bei 2 Beleganalysen „Cu-Fe-Tl" und „Co-Ni-Tl" werden für Thallium nur Abweichungen von +0,7 bzw. —1,2% beobachtet. R. Klockmann.

[1] Anal. Chim. Acta (Amsterd.) **5**, 191 (1951). Sc. Dept., Techn. Coll., Newcastle, N. S. W., Australien.

[2] Anal. Chim. Acta (Amsterd.) **4**, 513 (1950). Sydney Technical College, Sydney, Australien.

[3] „DO" bzw. „D 4" der Hormann-Ekwip Industrial Equipment A/sia Pty. Ltd., Sydney; die Streifen wurden, am einen Ende spitz zulaufend, ausgeschnitten, 2mal umgebogen und in den Trog gehängt.

Mit Hilfe der vorstehenden Technik trennen J. R. A. Anderson und M. Lederer[1] *Gold* von *Platin und Palladium* quantitativ, indem sie die bekannte Erscheinung ausnützen, daß Goldchlorid durch an HCl gesättigten Äther extrahiert wird. — 2 ml der zu analysierenden Lösung werden wie oben auf ein Ende eines Streifens aus Papiermasse von etwa 250 mm Länge, 25 mm Breite und 6 mm Dicke aufgebracht. Der Streifen wird geknickt und mit dem kurzen Probenende in ein Glas eingehängt, das mit an 1 n Salzsäure gesättigtem Äther gefüllt ist und sich in üblicher Weise in einem Behälter befindet, in dem für Aufrechterhaltung der Partialdampfdrucke gesorgt ist. Über das zugespitzte längere Ende des Streifens tropft alsbald der Goldchlorid-Extrakt an seiner gelben Farbe kenntlich ab. Das Ende der Trennung wird mit Schwefelwasserstoff festgestellt. Zur Identifizierung und quantitativen Bestimmung wird das Filtrat (etwa 40 ml) auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft (eventuell vorhandene organische Substanz wird mit konz. Salpetersäure zerstört) und nach Zugabe von 2 g KCN auf 150 ml verdünnt, auf 55° erwärmt und mit 1—2 Amp. an Pt-Elektroden etwa 2 Std elektrolysiert. Der Niederschlag wird gewaschen, getrocknet und gewogen. Er kann zur Identifizierung mit Wasserstoffperoxyd-haltiger 3%iger Kaliumcyanidlösung leicht gelöst werden. Mit Äthylacetat an Stelle von Äther konnte auch bei veränderten HCl-Konzentrationen keine quantitative Trennung erzielt werden.

Kupfer läßt sich papierchromatographisch quantitativ von vergleichbaren Mengen Ag, Au, Pt, Rh, Hg und Bi trennen, wenn nach J. R. A. Anderson und M. Lederer[2] zur Entwicklung und Elution Butanol verwendet wird, das mit 2 n Ammoniumhydroxydlösung und mit Dimethylglyoxim gesättigt wird. Unter diesen Bedingungen betragen die R_f-Werte für die genannten Begleitmetalle Null und nur Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} und Pd^{2+} stören wenig, Fe^{2+}, Fe^{3+} und Mn^{2+} dagegen mehr.

Zur Trennung von etwa 50 mg Kupfer werden wie in den oben genannten Fällen Papierstreifen verwendet, die 250 mm lang, 25 mm breit und 6 mm dick sind und auf einem Fleck von 25 mm Durchmesser 2 ml Probelösung absorbieren. An den U-förmig gebogenen Streifen tropft nach 1 Std die dunkelbraun gefärbte Cu-Lösung ab, nach 3 Std ist die Trennung beendet.

Nach Eindampfen der Lösung und Zerstören der organischen Substanz durch Abrauchen mit 5 ml 15 n Salpetersäure und 5 ml 36 n Schwefelsäure je 50 ml Filtrat wird ammoniakalisch gemacht, mit 5 n Salpetersäure das Tetramin eben zerstört, auf 150 ml verdünnt und Kupfer durch Elektrolyse bei 2,5 Volt mit etwa 8 mA/cm² quantitativ bestimmt.

Die quantitative chromatographische Trennung geringer Cadmiummengen und ihre Bestimmung in *Kupferlegierungen* führt R. L. Davies[3] in folgender Weise aus:

Die Legierungsprobe wird in möglichst wenig Salpetersäure (1:3) gelöst und die Lösung bis zu einem Gehalt von 0,001 bis 0,0001 g Cd je ml verdünnt. 0,3 ml dieser Lösung werden in möglichst kleinen Portionen auf einen Papierstreifen (4×45 cm) aufgebracht und getrocknet. Das Chromatogramm wird sodann mit Methyläthylketon entwickelt, das 30 Vol. % Salzsäure enthält. Nach 16 Std läßt man an der Luft trocknen. Cu ist an gelbgrüner Färbung, etwa 20 cm vom Ausgangspunkt entfernt, zu erkennen. Cd befindet sich über eine Strecke von 2—4 cm verteilt an der Front der Kupferfärbung. Der Cd-Bereich wird ausgeschnitten, mit

[1] Anal. Chim. Acta (Amsterdam) **5**, 321 (1951). Sydney Technical College, Sydney u. Newcastle Technical College, Newcastle, Australien.

[2] Anal. Chim. Acta (Amsterdam) **5**, 396 (1951). Dept. Chem., Technical Coll. of Sydney and of Newcastle, Austral.

[3] Nature (Lond.) **168**, 834 (1951). Chem. Res. Lab. Brit. Insulated Callender's Cables Ltd., Liverpool.

1%iger Salzsäure extrahiert und nachgewaschen. Die Filtrate werden vorsichtig zur Trockne gedampft und abermals mit 0,5 ml 60%iger Überchlorsäure abgedampft. Der Rückstand wird mit 2 ml 0,5 m KCl-Lösung in 1%iger Salzsäure aufgenommen und diese Lösung nach Belüften mit Wasserstoff während 5 min polarographiert.

In Legierungen von 0,2—1,3% Cd-Gehalt lassen sich auf diese Weise Analysen mit nur 1% Fehler ausführen. K. Cruse.

Eine papierchromatographische Methode zur Trennung und quantitativen Bestimmung von Kalium wird von E. Beerstecher jr.[1] angegeben. Im Grundsätzlichen deckt sich die Arbeitsweise weitgehend mit der normalen Technik. Im einzelnen ist, etwas abweichend, wie folgt zu verfahren: Die unbekannte Kaliumlösung wird zunächst auf etwa 0,1% K gebracht (Lösung A); dazu wird eine Standard-KCl-Lösung von 1,91 g/l (1,00 g K/l; Lösung B) angesetzt. Auf ein Filterblatt von 30×12 cm werden nun, 2 cm von einer der längeren Kanten und 2,5 cm untereinander entfernt, mit Bleistift 10 Punkte markiert, die in der folgenden Weise angetüpfelt werden: Jeder der ersten 5 Punkte erhält aus einer geeigneten Pipette 5 mm³, der 6.—10. Punkt je 10 mm³ der Lösung A, worauf die Lösungstüpfel getrocknet werden. Nun läßt man Lösung B über alle 10 Punkte hinweg in der Reihenfolge 0, 5, 10, 15, 20; 0, 5, 10, 15, 20 mm³ nachfolgen. Das Blatt wird sodann zum Zylinder zusammengerollt und in einem 1—2 l-Becherglas mit einem Gemisch aus 80 Teilen Äthanol und 20 Teilen 0,1 n HCl aufsteigend entwickelt, was etwa 1 Std erfordert. Das Blatt wird an der Luft getrocknet und mit einer frisch bereiteten, wäßrigen Lösung von Natrium-Blei-Kobalthexanitrit leicht besprüht, worauf anwesendes Kalium alsbald einen grünen Tüpfelfleck (R_f 0,4) ergibt. Unter den geschilderten Bedingungen stören weder Ammonium noch Calcium, Magnesium, Lithium, Cäsium, Rubidium, Thallium, Eisen oder einige sonstige Metalle, die bei der normalen Ausführung eines Kaliumnachweises in Lösung stören würden. — Zur quantitativen Auswertung wird das Chromatogramm getrocknet und die einzelnen Tüpfel nach an sich bekannten Verfahren flächenmäßig ausgemessen. Die gesuchte Kaliummenge läßt sich aus Eichdiagrammen *graphisch* oder mittels der Formel

$$K_{(\mathrm{mg/ml})} = \frac{\bar{A}_{10} - \bar{A}_5}{0{,}01\,\Sigma(K_s A) - \Sigma 0{,}1\,A}$$

rechnerisch ermitteln. Die Fehlergrenze wird günstiger als zu 10% angegeben. Es bedeuten $\bar{A}_{10}$ der mittlere Flächeninhalt der Tüpfel mit 10 μl, $\bar{A}_5$ der Tüpfel mit 5 μl unbekannter Lösung; $\Sigma(K_s A)$ = Summe aller zehn Produkte aus Flächeninhalt jedes einzelnen Flecks mal μl zugefügter Standardlösung, ΣA = Gesamtflächeninhalt aller 10 Tüpfel.

Zur *quantitativen Papierchromatographie an Mischlösungen von Nickel und Kobalt, zur Trennung sowie der Bestimmung dieser beiden Elemente* verfahren A. Lacourt, J. Gillard und M. van der Walle[2] wie folgt: Whatman-Streifen Nr. 1 von 25×1 cm werden 3,5 cm vom oberen Rand entfernt mit der 50% Salzsäure enthaltenden Analysenlösung betupft. Man trocknet schnell, längstens in ¼ Std, bei 35—40°, um die Tüpfelfläche möglichst klein zu halten. Die Analysentüpfel und analog angesetzte Vergleichstüpfel von je 0,01 ml werden absteigend entwickelt. Als brauchbare Lösungsmittel für die Co-Ni-Trennung erwiesen sich solche auf Acetonbasis. Optimal ist die Mischung von Aceton + 1% Alkohol + 1% trockenem

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1200 (1950). Univ. of Texas and Clayton Foundation for Research, Austin, Tex.

[2] Nature **166**, 225 (1950); Mikrochemie (Wien) **35**, 262 (1950). Univ. Brüssel.

Chlorwasserstoff, brauchbar sind noch Mischungen mit 0,6—1% Salzsäure, dabei jedoch nicht mehr als 1,4% Alkohol. Man sättigt den Alkohol unter Eiskühlung mit trockenem HCl (wöchentlich frisch), bewahrt in gut verschlossener Flasche auf und stellt das ternäre Gemisch gelegentlich jeder neuen Dampfraumsättigung (alle 2—3 Tage) durch Hinzufügen des Acetons her. — Die entwickelten Streifen werden quer in zwei etwa gleiche Teile zerschnitten und jeder von ihnen getrennt mit HCl (1 : 1), am einfachsten in kalibrierte Auffangflaschen hinein, eluiert. Die Co- und Ni-Bestimmung erfolgt durch Photometrierung der mit Farbreagens[1] versetzten Eluate. Für vier stark unterschiedliche Mischungen von Kobalt und Nickel (2—19,7 μg Co neben 10—2 μg Ni) werden vorzügliche Belegzahlen mitgeteilt. — Der Äthylalkohol dieser Vorschrift kann vermutlich[2] durch Amylalkohol unter Zusatz von Benzol und darauf wäßriger konz. Salzsäure (keine Mengenangabe im Original) ersetzt werden. R. Klockmann.

Die spektrophotometrische Mikrobestimmung von Eisen, Titan und Aluminium, die nach dieser Methode getrennt worden sind, wird von A. Lacourt, Gh. Sommereyns und E. de Geyndt[3] in einer weiteren Arbeit beschrieben. Ein qualitativ und quantitativ brauchbares Chromatogramm erhält man mit dem Lösungsmittel: konz. HCl 30 ml, Benzol 10 ml, Amylalkohol 60 ml. Papier: Whatman Nr. 1. Laufzeit: 4 Std (absteigende Methode). Nachdem auf einem seitlich abgeschnittenen Kontrollstreifen die Kationen mit einem Reagens sichtbar gemacht worden sind, werden aus dem Chromatogramm die entsprechenden Streifen herausgeschnitten und eluiert. Die Bestimmung der einzelnen Bestandteile geschieht wie folgt: 1. Aluminium: Bei Anwesenheit von Aluminium wird das Chromatogramm nach dem Entwickeln 45 min bei 35° C unter einer Infrarotlampe getrocknet (streng einzuhalten!). Der herausgeschnittene Papierstreifen wird mit 2 ml H_2O 90 min auf dem siedenden Wasserbad extrahiert, das Eluat in einen 25 ml-Meßkolben gegeben, mit 1 ml einer frisch bereiteten 2%igen Lösung von Aluminon (Ammoniumsalz der Aurintricarbonsäure) und 5 ml eines Essigsäure-Ammoniumacetat-Puffers von p_H 4,70 versetzt und aufgefüllt. Nach 15 min wird die Farbtiefe mit dem Beckman-Spektrophotometer bei 5200 Å gemessen. Zur Aufstellung der Eichkurve werden Lösungen mit einem Gehalt von 3—15 γ Al verwendet. Mittlerer Fehler: $\pm$1,5%. — 2. Eisen und Titan: Da die Positionen von Fe und Ti auf dem Chromatogramm sich etwas überlagern, werden beide Kationen zusammen eluiert, indem das von den Flecken entferntere Ende des Papierstreifens in ein Gefäß mit 0,25%iger H_2SO_4 eingehängt und die von dem anderen Ende abtropfende Lösung in einem 25 ml-Meßkolben aufgefangen wird. Nach 4 Std Extraktionsdauer werden Papier und Kolbenhals nachgespült und zu der Lösung 1 ml einer 4%igen wäßrigen Lösung von „Tiron" (1,2-Dioxybenzol-3,5-disulfosäure) und 10 ml eines Essigsäure-Natriumacetat-Puffers von p_H 4,70 gegeben. Nach dem Auffüllen wird die Farbtiefe des blauen Fe-Tiron-Komplexes mit dem Beckman-Spektrophotometer bei 5600 Å gemessen. Zur Bestimmung des Titans wird dieselbe Farblösung in eine 5 ml-Cüvette gegeben und zur Reduktion des Eisens mit 2,5 mg $Na_2S_2O_4 \cdot H_2O$ versetzt. Die Farbtiefe des gelben Ti-Tiron-Komplexes wird bei 4100 Å gemessen. Zur Aufstellung der Eichkurve werden Lösungen mit einem Gehalt von 5—15 γ Fe bzw. Ti verwendet. Mittlerer Fehler: $\pm$3%. H. Sperlich.

Alice Lacourt, Ghislaine Sommereyns und G. Wantier[4] schlagen eine neue chromatographische Methode zur Trennung der Anionen und Kationen auf Papier

[1] Dimethylglyoxim für Ni, Nitroso-R-Salz für Co.

[2] Vorerst nur qualitativ erprobt.

[3] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 312 (1951). Freie Univ. Brüssel.

[4] C. r. Acad. Sci. (Paris) **232**, 2426 (1951).

vor. Die Methode besteht darin, ein organisches Lösungsmittel zur Entwicklung (développement) zu verwenden, das verschieden ist von dem zur Sättigung (saturation) verwendeten. Es gelang eine Reihe quantitativer Trennungen im Mikrogrammgebiet durchzuführen. Als Lösungsmittel finden u. a. Anwendung 2-Butanon, Aceton, Benzol mit oder ohne Zusatz von Salzsäure. Quantitative Trennungen wurden in Zweikomponentenmischungen (je 10 μg) der Metalle Ni, Cu, Co, Fe, Pb, U, Zn, Cd, Al, Ti, Mo, Cr, V durchgeführt. A. KURTENACKER.

A. REEVES und TH. B. CRUMPLER[1] berichten über die *papierchromatische Trennung von Metallen, die mit 8-Oxychinolin aus essigsaurer Lösung gefällt werden können.* Der Chinolatniederschlag wird mit heißem Wasser ausgewaschen und in 1,5—2 n Salzsäure gelöst. 1 Tropfen dieser Lösung, enthaltend etwa 10 μg jedes Metalls, wird wie üblich chromatographiert. Als Lösungsmittel dienen Mischungen von 1-Butanol mit 15—30% 12 n HCl, wobei ein Gehalt von 20% 12 n HCl sich am besten bewährt hat. Die getrockneten Chromatogramme werden mit einer 1%igen Lösung von 8-Oxychinolin in 70%igem Äthanol besprüht, einige Minuten über konz. Ammoniaklösung gehalten und dann mit einer Infrarotlampe getrocknet. Durch diese Ammoniakbehandlung werden der durch das Reagens verursachte gelbe Untergrund des Papiers und der durch Oxychinolin hervorgerufene Fleck ($R_f = 0{,}5$) ausgebleicht. Die entstandenen Farbflecke können im UV-Licht noch genauer differenziert werden. Filtrierpapier, das Metallspuren enthält, muß vor Gebrauch gereinigt werden. Man läßt zu diesem Zweck das Lösungsmittel im Papier herablaufen und schneidet den unteren Streifen, der jetzt die Metalle enthält, ab. Als weitere Reagenzien zur Sichtbarmachung der Chromatogramme eignen sich eine 0,5%ige Lösung von Diphenylthiocarbazon in Tetrachlorkohlenstoff und eine verdünnte Lösung von Resorcin in 95%igem Äthanol. Auf diese Weise lassen sich Al, Ni, Co, Cu, Bi, Zn, Cd, Hg und Fe nebeneinander nachweisen. Es wird angenommen, daß die Metalle nicht als Oxychinolinkomplexe wandern. Das Oxychinolin hat lediglich die Aufgabe, die Metalle aus verdünnten Lösungen anzureichern.

Einen anderen Weg zur papierchromatographischen Trennung von Kationen schlagen D. E. LASKOWSKI und W. C. MCCRONE[2] ein. Sie verwenden Filtrierpapier (WHATMAN Nr. 1), das mit einer Lösung von 5 g 8-Oxychinolin in 200 ml 95%igem Äthanol imprägniert ist. Zur Analyse werden Lösungen der Metallsalze verwendet, die auf schmalen Streifen des imprägnierten Papiers in der üblichen Weise chromatographiert werden. Als Lösungsmittel können Pyridin, Chloroform, Aceton, Methanol, Äthanol, 1- und 2-Propanol und 1-Butanol verwendet werden. Auf dem Chromatogramm sind die getrennten Kationen als farbige bzw. fluorescierende Flecke sichtbar. Unter gewissen Bedingungen geben einige Metalle zwei Flecken, was auf die Existenz von zwei isomeren Typen der Metall-Oxychinolate zurückgeführt wird[3]. H. SPERLICH.

Papierchromatographische Trennung von Ortho-, Pyro-, Meta- und Polyphosphaten in sehr kleinen Mengen empfehlen J. P. EBEL und Y. VOLMAR[4]. Sie wandten auf Na_2HPO_4, $(NaPO_3)_3$, $(NaPO_3)_4$, $Na_4P_2O_7$, $Na_5P_3O_{10}$ und GRAHAMsches Salz die Methode der aufsteigenden Papierchromatographie an. Es kommen saure und

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1576 (1951). Tulane Univ., New Orleans, La.

[2] Analytic. Chemistry **23**, 1579 (1951). Armour Research Foundation, Illinois Inst. of Technology, Chicago, Ill.

[3] F. FEIGL: „Chemistry of specific, selective and sensitive reactions"; New York 1949.

[4] C. r. Acad. Sci. (Paris) **233**, 415 (1951).

alkalische Lösungsmittel in Frage. Im ersten Falle muß das verwendete Papier (WHATMAN-Papier Nr. 4) mit alkoholischer Oxinlösung, im zweiten mit verdünnter Salzsäure vorbehandelt werden.

Ergebnisse mit je einem sauren und einem alkalischen Lösungsmittel wurden erhalten:

Lösungsmittel	R_f-Werte					
	Ortho	Pyro	Tripoly	Trimeta	Tetrameta	GRAHAM
Isopropanol (70), Wasser (30), Trichloressigsäure(5)	0,76	0,56	0,44	0,34	0,22	0,00
Isopropanol (40), Isobutanol (20), Wasser (39), konz. NH_3-L. (1)	0,43	0,33	0,30	0,54	0,48	0,00

Die Indication kann nach 2 Methoden erfolgen: 1. Nach C. S. HANES und F. A. ISHERWOOD[1]: Das getrocknete Papier wird mit einer überchlorsauren Lösung von Ammoniummolybdat besprüht, im Trockenschrank bei 80° getrocknet, dann einer H_2S-Atmosphäre ausgesetzt, wobei die Flecken blau werden. So können 5 μg P nachgewiesen werden. — 2. Nach VELLUZ und PESEZ[2]: Das getrocknete Papier wird mit einer salpetersauren Lösung von Ammoniummolybdat besprüht, die ein wenig basisches Chininsulfat enthält. Nach Trocknenlassen bei 80° wird in UV-Licht geprüft. Chininphosphomolybdat bildet einen dunklen Fleck auf blau fluorescierendem Grund. Diese Methode erlaubt photographische Auswertung.

Es wird eine kombinierte Anwendung von saurem und alkalischem Lösungsmittel in zweidimensionaler Chromatographie empfohlen. Die cyclischen Metaphosphate setzen sich in einem Gebiet ab, das von dem der linearen Polyphosphate genau abgegrenzt ist. Es wird auf die Möglichkeit der Strukturaufklärung von Poly- und Metaphosphaten bisher noch umstrittener Konstitution mittels dieser Methode hingewiesen.

Eine quantitative Auswertung soll durch Ausschneiden der Flecken, Veraschen und colorimetrische Mikrobestimmung nach BERENBLUM und CHAIN möglich sein.

W. DEWALD.

Y. KAKITA und H. GOTÔ[3] erweiterten die Versuche von H. FLOOD[4] über die Herstellung von Chromatogrammen anorganischer Ionen auf Filtrierpapier. Es wurden Chromatogramme von Pb, Cu, Cd, Zn, Ni, Co, Mn, Fe mit Oxin, Cochincal und Rhodamin B als Entwicklersubstanzen aufgenommen; die Absorptionen wurden in neutraler, alkalischer Lösung oder in Natriumtartratlösung durchgeführt. Nach dem Auswaschen beobachtete man im U.V-Licht. In Gemischen von 2 oder 3 der oben angeführten Metalle sind die einzelnen Metalle deutlich voneinander zu unterscheiden, wie aus den der Abhandlung beigegebenen photographischen Aufnahmen der Chromatogramme hervorgeht. A. KURTENACKER.

Ein Schema zur Herstellung der für die Titrieranalyse nötigen Maßlösungen stellen L. NICOLAS, J. PLANTE und R. BUREL[5] auf. Stammlösungen sind n Schwefel-

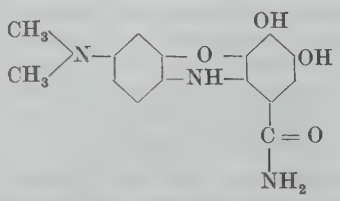
[1] Nature, **164**, 1107 (1949).
[2] Bull. Soc. Chim. **17**, 868 (1950).
[3] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ. Ser. A, **2**, 837 (1950).
[4] Diese Z. **120**, 327 (1940).
[5] Chim. anal. **33**, 268 (1951).

säure und 0,1 n Kaliumdichromatlösung, von denen ausgehend die übrigen Maßlösungen nach bekannten Methoden eingestellt werden. R. Lang.

Die Titerstellung von Permanganatlösung mit metallischem Antimon empfiehlt R. Fiala[1]. Metallisches Antimon ist leicht rein herzustellen, es ist nicht hygroskopisch, die Titration kann bei Raumtemperatur ohne besondere Vorsichtsmaßregeln rasch ausgeführt werden. Man löst etwa 50 mg Antimon in 3 ml konz. Schwefelsäure unter Erwärmen, verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser auf etwa 40 ml, setzt 25 ml konz. Salzsäure zu, läßt wieder völlig erkalten und titriert mit der etwa 0,1 n $KMnO_4$-Lösung aus einer 10 ml-Bürette bis zur 1 min bestehenbleibenden Rotfärbung. Die Werte von Parallelbestimmungen streuen sehr wenig und stimmen mit den mit Natriumoxalat erhaltenen Zahlen ausgezeichnet überein. — Die Titration mit Permanganat eignet sich wegen ihres viel schärferen Endpunktes auch zur *Antimonbestimmung* besser als die übliche Titration mit Bromat und Methylorange. A. Kurtenacker.

Natriumtartrat-dihydrat als Urtitersubstanz für das Karl-Fischer-Reagens empfehlen J. D. Neuss, M. G. O'Brien und H. A. Fredianı[2]. Dem gleichen Zwecke dienten bisher Ammoniumoxalat-monohydrat, Natriumacetat-trihydrat oder Citronensäure-monohydrat. Diese Substanzen zeigen den Nachteil, daß ihr Wassergehalt sich nur ungenau bestimmen läßt und sie unbeständig sind. Natriumtartrat-dihydrat hingegen ist analysenrein handelsüblich und enthält den theoretischen Wassergehalt. Es reagiert rasch und quantitativ mit dem Karl-Fischer-Reagens und gibt einen scharfen Endpunkt in methanolischem Medium. Es bleibt ferner auch unter extremen Feuchtigkeitsverhältnissen lange in gewöhnlichen Behältern beständig und die Überprüfung des Wassergehalts geschieht einfach durch 3stündiges Erhitzen der Einwaage bei 150° C. Zur Titereinstellung titriert man etwa 25 ml absolutes Methanol bis zum Endpunkt mit Fischer-Reagens, fügt rasch Natriumtartrat-dihydrat zu und titriert erneut. Man bestimmt dessen Gewicht aus der Differenz. Dieses mit 0,1566 multipliziert und durch die Anzahl ml Fischer-Reagens-Lösung dividiert liefert den Titer in Milligramm Wasser je ml. Der Wassergehalt der Urtitersubstanz wurde zu 15,66 ± 0,05% gefunden. Eine Probe von 150—350 mg erfordert 5—10 ml Fischer-Reagens, entsprechend 5 mg Wasser je ml. Die Titration erfolgte elektrometrisch. Verwendet wurde eine 10 ml-Bürette mit 0,05 ml-Einteilung und 0,02 ml Tropfenvolumen. Der Endpunkt war mit 1 Tropfen bestimmbar. H. Freytag.

Indicatoren. *Als Neutralisationsindicator mit doppeltem Umschlagsgebiet* schlagen G. Mannelli und E. Martini[3] das „Modernviolett", die Leukobase von Gallamin-Blau, vor. Formel:



Zwischen p_H 2,5 und 4 erfolgt ein Umschlag von Rotviolett nach Blau und zwischen p_H 7 und 9 von Blau nach Veilchenblau. Die Bestimmung von pK_1 und

[1] Österr. Chem. Ztg. **50**, 12. Heft (1949). I. Chem. Labor. d. Universität Wien.

[2] Analytic. Chemistry **23**, 1332 (1951). Chemical Control Division, Merck & Co., Inc., Rahway, N. J.

[3] Ann. di Chimica **41**, 68 (1951). Ist. di Chimica anal. dell'Univ. Firenze.

pK_2 nach der Methode von L. J. GILLESPIE[1] ergab $pK_1 = 3{,}1$ und $pK_2 = 8{,}2$. Da diese pK-Werte gut zu denen der Kohlensäure passen, kann „Modernviolett" zur Kohlensäuretitration dienen. Der Indicator wurde auch spektralphotometrisch untersucht. Im Schaubild Extinktion/Wellenlänge liegt das Extinktionsmaximum sowohl für niedrige als auch für hohe p_H-Werte bei 5000 Å, während bei 4100 Å ein isobestischer Punkt auftritt (= Punkt gleicher Extinktion für Kurven verschiedener p_H-Werte). Für p_H 4—8 liegen Extinktionsmaximum und isobestischer Punkt bei 6000 bzw. 4220 Å. In unmittelbarer Nachbarschaft beider pK-Gebiete liegt das Extinktionsmaximum bei 5500 Å. Für den Umschlag des Indicators im sauren Gebiet halten die Autoren eine Dissoziation des Typus: $Ind \cdot H_2 + H_2O \rightleftharpoons Ind \cdot H^- + H_3O^+$ für sicher, während für den Umschlag im alkalischen Gebiet neben der Möglichkeit: $Ind \cdot H^- + H_2O \rightleftharpoons Ind.^{--} + H_3O^+$ auch an eine Änderung im Molekül des Indicators, z. B. an den Übergang der Keto- in die Enolform gedacht wird; eine Entscheidung darüber kann noch nicht getroffen werden. P. SCHMIDT.

Mit der Bestimmung des Umschlagspotentials und der Indicatorkorrektur von Alphazurin G, C.I.Nr.712[2], das als Redox-Indicator für die Cerimetrie von R. B. WITHMOYER[3] empfohlen wurde, sowie mit der Erprobung einiger N,N'-substituierter Benzidine als Redox-Indicatoren beschäftigen sich R. N. ADAMS und E. M. HAMMAKER[4]. An Hand der potentiometrischen Titration von Fe(II)-Salz mit Ce(IV)-Salzlösung und der inversen Titration bestimmen die Verfasser das Umschlagspotential mit Alphazurin G in 1—4 m H_2SO_4 zu 1,03—1,02 Volt, in 1 bis 4 m HCl zu 1,02—1,01 Volt und in 1—6 m $HClO_4$ zu 1,07—1,06 Volt. Beim ZIMMERMANN-REINHARDT-Verfahren erniedrigen sich diese Umschlagspotentiale je nach Art und Konzentration der vorhandenen Säuren um 0,11—0,03 Volt. Außerdem wurde das Umschlagspotential des Indicators im Zusammenhang mit der potentiometrischen Titration von Cyanoferrat(II) bestimmt. Es ergab sich zu 0,99 bzw. 0,98 Volt in 1 m H_2SO_4 bzw. 1 m HCl. Die Indicatorkorrektur ist bei Titrationen mit 0,1 n Lösungen praktisch zu vernachlässigen; sie beträgt bei solchen mit 0,01 n Cer(IV)-Salzlösung 0,03 ml und bei solchen mit 0,001 n Cer(IV)-Salzlösung 0,27 ml, um die zuviel Maßlösung verbraucht wird, wenn man 2 Tropfen einer etwa 0,007 m wäßrigen Lösung des Indicators verwendet und tropfenweise titriert. — Von den N,N'-substituierten Benzidinen erwiesen sich als Redox-Indicatoren Tetraäthylbenzidin ungeeignet, Tetramethylbenzidin[5] und Tetramethylbenzidin-3-sulfonsäure[6] brauchbar. Eine 0,2%ige Lösung von Tetramethylbenzidin in n HCl, die farblos ist, und eine 0,2%ige Lösung des Ammoniumsalzes der Sulfonsäure in verdünnter, mit 1 Tropfen konzentrierter H_2SO_4 versetzter Salzsäure, die schwach gelb ist, dienten als Indicatoren zu den gleichen Titrationen wie vorhin. Die Sulfonsäure erwies sich als prompt reversibel funktionierend, während die nicht sulfonierte Base zwar auf Cer(IV)-Salzlösung schnell, dagegen auf Eisen(II)-Salzlösung nur träge anspricht. Der Farbumschlag beider Indicatoren erfolgt bei Oxydation von farblos nach Tiefgelb, weswegen er bei Titrationen von Fe(II) in salzsaurer Lösung sowie bei solchen von Cyanoferrat(II) nicht wahrgenommen werden kann.

[1] J. Amer. Chem. Soc. **42**, 742 (1920).

[2] Ist vielleicht identisch mit Neptunblau BG (Badische Anilin- und Sodafabrik), Brillantsäureblau V (Bayer) und Azurblau V (Kalle). Vgl. E. BRENNECKE in „Neuere maßanalytische Methoden", 3. Aufl. 1951, S. 251.

[3] Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **6**, 268 (1934); vgl. diese Z. **116**, 279 (1939).

[4] Analytic. Chemistry **23**, 744 (1951). Rutgers University, New Brunswick, N. J.

[5] Dargestellt nach F. ULLMANN u. P. DIETERLE, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 23 (1904).

[6] Vgl. BEILSTEIN, Handb. d. org. Chem., Bd. 12, 13. Berlin: Springer 1929, 1930.

0,5—1 ml vor dem Endpunkt mahnt ein blasses Rosa zum vorsichtigen Titrieren. Tetramethylbenzidin ist verläßlicher bei Titrationen in stark verdünnter Lösung, während die Sulfonsäure in perchlorsaurer Lösung vorzuziehen ist. Die Titrationen sind um so langsamer auszuführen, je verdünnter die Lösungen sind. Beim Titrieren mit 0,001 n Cer(IV)-Salzlösungen soll gegen das Titrationsende die Aufeinanderfolge der Tropfen mindestens ½ min betragen. Die gelbe Farbe der oxydierten Base ist so hitzebeständig, daß Tetramethylbenzidin als Redox-Indicator bis zu Temperaturen von 100° C brauchbar ist. Die Umschlagspotentiale der beiden neuen Indicatoren betragen 0,86 bzw. 0,88 Volt in 1 m schwefelsaurer und 0,90 bzw. 0,91 Volt in 1 m perchlorsaurer Lösung. Die Indicatorkorrektur ist beim Arbeiten mit 0,1 n und 0,01 n Cer(IV)-Lösungen zu vernachlässigen, wogegen sie für 0,001 n Lösungen mit 0,54 bzw. 0,60 ml anzusetzen und abzuziehen ist. R. Lang.

Über Kakothelin als Redox-Indicator stellten F. Sierra und E. Monllor[1] Versuche an. Der Indicator eignet sich für die Titration von *Eisen(III)* und *Kupfer(II)* mit Thiosulfatlösung. Nitrate stören und müssen deshalb durch Erhitzen mit H_2SO_4 zersetzt werden. — *Eisenbestimmung*: Die Analysensubstanz wird wie gewöhnlich mit Salzsäure gelöst, wonach die Säure möglichst weitgehend verkocht wird. Mit Hilfe einer Salzsäure-Phosphatmischung[2] stellt man auf $p_H < 2$ ein. Für < 0,08 mg Eisen nimmt man 3 ml, für > 0,08 g Eisen 15 ml. Dann setzt man 2 ml gesättigte Kakothelin- und 0,5 ml 0,1 mol $CuSO_4$-Lösung[3] hinzu und füllt mit Wasser auf annähernd 75 ml auf. Man läßt einige Minuten sieden, um gelösten O_2 zu vertreiben, und titriert tropfenweise unter Umrühren und weiterem Sieden. In der Nähe des Endpunktes soll man nach jedem Tropfen einige Sekunden mit der Fortsetzung der Titration warten, da der Farbwechsel etwas Zeit benötigt. Der Endpunkt wird auf diese Art klar erkennbar, indem die gelbe Farbe der Lösung erst in einen rötlichen Ton und nach wenigen Sekunden in ein mehr oder weniger kräftiges Violett übergeht. — Bei der *Kupferbestimmung* — auch im Halbmikromaßstab — wird das reduzierte Cu_2^{++}-Ion durch gleichzeitig anwesendes SCN^- gefällt und dadurch dem Reaktionsgleichgewicht entzogen. Um eine vorzeitige Bildung von $Cu(SCN)_2$ und die daran anschließende Disproportionierung zu verhindern, wird Kupfer(II)-rhodanid bis zur Reduktion des Kupfers durch Oxalsäure komplex in Lösung gehalten. Durch Zn^{++} wird die Reduktion des Kupfers mit Thiosulfat katalytisch so beschleunigt, daß die Zersetzung des Thiosulfats durch die Säure ohne Bedeutung bleibt. — Der maximale relative Fehler wird mit ±0,5%, bei Halbmikromengen mit ±1% angegeben. Anwesendes Cl· verschlechtert die Resultate. — Arbeitsvorschrift: Die Probe wird mit H_2SO_4 gelöst und deren Hauptmenge abgedampft. Den Säureüberschuß neutralisiert man mit NH_3 bis p_H 5—6. Dieser Lösung setzt man 1 ml 5 mol H_2SO_4, eine genügende[4] Menge Rhodanid-Oxalsäuremischung (1 Teil mol NH_4SCN-Lösung + 3 Teile 0,5 mol Oxalsäure erst unmittelbar vor Gebrauch vermischt), 5 ml 5%ige $ZnSO_4$-Lösung und 2 ml gesättigte Kakothelinlösung zu. Man titriert die siedende Lösung

[1] An. Soc. Españ. Fisic. Quim. **46**, Ser. B, 319, 505 (1950), Sección de Química Analítica en Murcia del Instituto „Alonso Barba"; vgl. R. Lang, diese Z. **128**, 167 (1948).

[2] Das Phosphat dient einerseits als Puffersubstanz, um eine zu große Acidität zu vermeiden, andererseits zur komplexen Bindung von Fe^{+++}. Die Lösung wird hergestellt durch Mischen von 1 Teil 4 n Salzsäure mit 2 Teilen 10%iger $NaNH_4HPO_4$-Lösung.

[3] Der Zusatz von $CuSO_4$ ist ebenso wie die Durchführung der Titration bei Siedetemperatur zur Beschleunigung der Reduktion erforderlich.

[4] Für 0,006 g Cu 2 ml, für 0,03 g Cu 10 ml, für 0,3 g Cu 100 ml.

tropfenweise mit 0,1 n Thiosulfatlösung. Kurz bevor der Endpunkt erreicht ist, geht die smaragdgrüne Färbung in eine gelbliche über. Man wartet von dort an mit dem Zutropfen etwas länger. Der Umschlag nach Violett zeigt das Ende der Bestimmung an. H. Mesech.

Die Reaktion von Jod mit Stärke ist nach L. Deibner[1] empfindlicher als die von Jod mit Natriumstärkeglykolat, das von S. Peat, E. Bourne und R. Thrower[2] durch alkalische Hydrolyse von Stärke gewonnen und als neuer Indicator für die Jodometrie empfohlen wurde. Natriumstärkeglykolat hat aber den Vorteil, daß seine wäßrige Lösung monatelang haltbar ist. Beide Indicatoren leisten fast gleichgute Dienste bei der mikrojodometrischen Bestimmung von Eisen. Auch *Rhodamin B*, ein Fluorescenzindicator, kann bei dieser Bestimmung zur Endpunktsanzeige herangezogen werden. Doch ist seine Anwendung weit umständlicher als die von Stärke. Es bietet Vorteile nur in stark gefärbten Lösungen, z. B. Chrom(III)-Salzlösungen. Ausführliche Beschreibung der Verfahren in der Originalarbeit. R. Lang.

Nach Versuchen von R. Belcher[3] wirkt *Chinolingelb* unter den von V. Sinn[4] angegebenen Bedingungen *als reversibler Indicator bei der Hypochlorit-Arsenittitration*. Man versetzt eine 0,05 n Lösung von Natriumarsenit mit ungefähr 0,5 g Bromkalium und 10 Tropfen einer 0,2%igen wäßrigen Lösung von Chinolingelb und titriert mit 0,05 n Natriumhypochloritlösung. Es tritt scharfer Farbumschlag von Gelb auf Farblos ein und man kann dann wieder mit überschüssiger Arsenitlösung zurücktitrieren. Erst nach mehrmaligem Hin- und Zurücktitrieren verblaßt der Indicator durch Oxydation allmählich und wird unbrauchbar.

Wie weitere Versuche von R. Belcher[5] zeigen, läßt sich Chinolingelb als reversibler Indicator auch gut bei Titrationen von *Arsen(III)- und Antimon(III)-Lösungen mit Bromatlösung* verwenden, wobei man ein paarmal hin- und zurücktitrieren kann, ehe der Farbstoff verblaßt. Man gibt eine passende Menge Arsenit- oder Antimonitlösung in einen 250 ml-Erlenmeyer-Kolben, dazu 5 ml 11 n Salzsäure und ungefähr 0,5 g Bromkalium und verdünnt dann mit Wasser auf 50 ml. Zur Antimonitlösung setzt man noch 0,5—1,0 g Kaliumnatriumtartrat zu. Man titriert mit 0,1 n Kaliumbromatlösung bis kurz (2 ml) vor dem Umschlag und setzt erst dann 8 Tropfen der 0,5%igen wäßrigen Chinolingelblösung zu; tropfenweise titriert man auf farblos zu Ende und nötigenfalls zurück. Ist die Stärke der Lösung unbekannt, so kann man 4 Tropfen der Indicatorlösung bei Beginn der Titration zusetzen, und weitere 4 Tropfen, wenn die Indicatorfarbe zu verblassen beginnt. H. Zellner.

Über Natriumdiäthyldithiocarbamat als Reagens zu colorimetrischen Metallbestimmungen stellten R. J. Lacoste, M. H. Earing und St. E. Wiberley[6] Untersuchungen an. Danach eignet sich das bisher fast ausschließlich für die Kupferbestimmung verwendete Reagens auch zur Bestimmung von *Wismut, Kobalt, Chrom, Eisen, Nickel und Uran*, mit denen ebenso wie mit Kupfer gefärbte

[1] Chim. anal. **33**, 207 (1951).

[2] Nature (Lond.) **159**, 810 (1947).

[3] Anal. Chim. Acta (Amsterdam) **5**, 27 (1951). Department of Chemistry, The University, Birmingham, England.

[4] Analyst **73**, 236 (1948); vgl. auch I. H. Young und R. N. Das Gupta, Analyst **74**, 367 (1949); vgl. diese Z. **131**, 146 (1950).

[5] Anal. Chim. Acta (Amsterdam) **5**, 30 (1951).

[6] Analytic. Chemistry **23**, 871 (1951). Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, N. Y.

Komplexe entstehen, die sich aus der wäßrigen Schicht durch Chloroform ausschütteln lassen. In Tab. 1 sind die Farben und die Wellenlängen der Absorptionsmaxima der Chloroformlösungen der Komplexe zusammengestellt.

Tabelle 1.

Ion	Farbe	Wellenlänge mμ	Ion	Farbe	Wellenlänge mμ
Bi^{3+}	gelb	370	Fe^{2+}	braun	515
Co^{2+}	grün	650	Fe^{3+}	braun	515
Cu^{2+}	braun	440	Ni^{2+}	gelbgrün	395
Cr^{6+}	grün	500 u. 670	U^{6+}	rotbraun	390

Für alle Komplexlösungen gilt das Beersche Gesetz. Mit Ausnahme der Uran- und Chromkomplexe lassen sich alle anderen Komplexe im Gesamtbereich von p_H 0,1—9,5 mit $CHCl_3$ ausschütteln. Uran wird in saurer Lösung nicht ausgeschüttelt und bei Chrom fällt die Extrahierbarkeit, von p_H 6,3 angefangen, zu höheren p_H-Werten rasch ab. Die Empfindlichkeit der Reaktionen ist für Kupfer am größten und sinkt dann in folgender Reihenfolge: Ni, Fe, Bi, U, Co, Cr. Die Metalle stören naturgemäß die Bestimmung des Kupfers, doch können die durch U und Cr bewirkten Störungen durch geeignete Wahl der p_H-Werte beseitigt werden. — Zur Durchführung der Bestimmungen versetzt man die zu untersuchende Metallsalzlösung in einem 125 ml-Scheidetrichter mit 2 ml 2%iger Lösung von Natriumdiäthyldithiocarbamat, schüttelt 2mal mit je 20 ml Chloroform aus, filtriert die $CHCl_3$-Lösung durch ein Papierfilter in einen 50 ml-Meßkolben, füllt mit Chloroform zur Marke auf und photometriert dann bei den angegebenen Wellenlängen. Die Lösungen sind mindestens 3 Std beständig. H. Schmidt.

Die Anwendung eines Nicotinrhodanidreagenses in der anorganischen Analyse beschreiben S. E. Burkat, E. N. Skrynnik und S. S. Jaroslavskaja[1]. *Cu, Cd, Co, Ni, Mn, Fe* und *Zn* bilden mit dem Reagens charakteristische kristalline Niederschläge. Die Reaktionen sind sehr empfindlich und können zum mikrochemischen Nachweis der angeführten Kationen dienen. Zur Herstellung des Reagenses löst man 60 g Ammoniumrhodanid in 40 ml Wasser und gibt zu 95 ml dieser Lösung 5 g Nicotinbase. Das Reagens wird im Dunkeln aufbewahrt. Zur mikrochemischen Bestimmung fügt man zu 1 Tropfen 0,1 n Salzlösung 2 Tropfen Reagens, vermischt vorsichtig und untersucht die gebildeten Kristalle mikroskopisch. Es entstehen mit Cu grüne sechseckige Prismen oder Rhomben (Empfindlichkeit 0,4 μg), mit Cd farblose Dendriten und Rosetten (Empfindlichkeit 0,4 μg), mit Co blaue Rhomben und Prismen (0,2 μg), mit Mn farblose Prismen (40 μg), mit Fe gelbe sechseckige Prismen (4 μg), mit Zn flache farblose Prismen. Ni bildet einen amorphen blauen Niederschlag, aus dem sich Kristalle ausscheiden (Empfindlichkeit 0,4 μg). A. Trofimow.

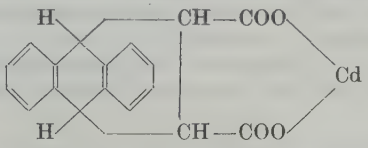
Über Penicillin G als analytisches Reagens berichtet in einer vorläufigen Mitteilung H. Malissa[2]. Wie die in Tabellen zusammengefaßten Ergebnisse der bisher mit Lösungen von 32 Elementen in Spitzröhrchen und auf der Tüpfelplatte vorgenommenen Versuche zeigen, reagieren die reaktionsfähigen Gruppen (Diketo-, Amino-, Carboxylgruppe) des Kalium- und des Natriumsalzes von Penicillin G mit verschiedenen Kationen bemerkenswert. Vor allem sind mit Au, Pd, Th, Pt und Os entstehende Fällungen charakteristisch. Pd und Th geben die voluminösen

[1] Ž. anal. Chim. **6**, 325 (1951) [Russisch].

[2] Mikrochemie (Wien) **38**, 120 (1951). Institut f. Mikrochemie u. Geochemie der Techn. Hochschule Graz.

Fällungen sogleich, mit Au entstehen zunächst nur Trübungen, die erst innerhalb Stunden in voluminöse Fällungen übergehen. Mit Os ergibt sich nach 2 Std eine charakteristische Schwarzfärbung und erst nach 12 Std auch eine Fällung. Von den Penicillin-Präparaten erwies sich das Natriumsalz als beständig; es reagiert allerdings nicht so rasch und deutlich wie das Kaliumsalz, dessen Wirksamkeit jedoch nach 3 Tagen abnimmt. Über Versuche mit weiteren Elementen wird noch berichtet werden, untersucht wird neben anderen Fragen auch der p_H-Einfluß auf die Reaktionen und auf die reine Reagenslösung. A. Herrmann.

Zur Bestimmung des Anthracens und Cadmiums als Cadmiumanthracensuccinat arbeiteten I. Ubaldini und F. Guerrieri[1] ein Verfahren aus, das ebenso wie die früher angegebene volumetrische Methode[2] auf der leichten und quantitativen Umsetzung des Anthracens mit *Maleinsäureanhydrid* beruht. Das Cd-Anthracensuccinat (siehe Formelbild) ist in Wasser unlöslich, kristallin und bis 120° C beständig; oberhalb dieser Temperatur gehen die 2 Moleküle Kristallwasser verloren. Unter Zugrundelegung der Bruttoformel $C_{18}H_{12}O_4Cd$. $2\,H_2O$ beträgt der Umrechnungsfaktor für Anthracen 0,4044, für Cd 0,25507.



Anthracen-Bestimmung: 10 g des Anthracenkuchens oder -rückstandes befreit man von basischen und sauren Verbindungen durch Kochen mit Salzsäure bzw. 5%iger Natronlauge. Nach Waschen mit Wasser trocknet man den Rückstand bei etwa 100° C und bestimmt den Gewichtsverlust. 1 g des so gereinigten Produkts kocht man 30 min im Kolben unter Rückfluß mit 10 ml Xylol oder Chlorbenzol und 0,5 g Maleinsäureanhydrid. Dann setzt man 100 ml warmes Wasser zu und verjagt das Lösungsmittel im Wasserdampfstrom. Zur wäßrigen Lösung fügt man Natriumhydroxyd in Plätzchenform, bis seine Menge 5% beträgt und kocht, um in das Natrium-anthracensuccinat überzuführen. Nach dem Erkalten filtriert man, säuert das Filtrat mit verdünnter Salzsäure bis etwa p_H 4 an, filtriert erneut, kocht die gereinigte Lösung bis CO_2 verjagt ist und die Lösung neutral gegen Phenolphthalein reagiert, stellt mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure auf etwa p_H 6 ein und fällt bei Siedetemperatur mit 5%iger Cadmiumacetatlösung. Man läßt den weißen kristallinen Niederschlag auf dem Wasserbade absetzen, filtriert durch einen Glassintertiegel, wäscht mit warmem Wasser, abschließend mit Aceton und trocknet bei 105° C zum konstanten Gewicht.

Cadmium-Bestimmung: Die Cadmiumreaktion mit Natriumanthracensuccinat ist sehr empfindlich. Einige μg Cd in 4—5 ml Flüssigkeit (Konzentration $1:10^6$) verursachen 8—10 min nach Zugabe von 1 ml 5%iger Reagenslösung eine deutliche Trübung. Das Anthracensuccinanhydrid gewinnt man aus Anthracen und Maleinsäureanhydrid durch Erwärmen in Xylol nach E. Clar[3]. Zur Bestimmung verdünnt man die 0,05—0,1 g Cd enthaltende Lösung auf 200—300 ml, setzt 2—3 g NH_4Cl und so viel Ammoniak zu, daß der p_H-Wert 8—9 beträgt, erhitzt zum Sieden und fügt 15—20 ml der Reagenslösung zu. Nach 30 min langem Stehen auf dem Wasser-

[1] Ann. di Chimica **41**, 247 (1951). Istituto di Ricerche „G. Donegani" della Soc. Montecatini, Novara.

[2] Ubaldini, I. V. Crespi und F. Guerrieri, Ann. di Chimica **39**, 77 (1949); vgl. diese Z. **131**, 155 (1950).

[3] Ber. Dtsch. Chem. Ges. **64**, 2198 (1931).

bade filtriert man in einen Glassintertiegel (Korngröße Nr. 3), wäscht mit warmem Wasser und trocknet bei 110° C zur Gewichtskonstanz.

Alkalimetalle stören die Bestimmung nicht, während die Erdalkalien, Zink und Kupfer ebenfalls Niederschläge mit dem Reagens liefern. Die Fällung von Kupfer kann mit Glykokoll verhindert werden. Man fügt zur Cu- und Cd-haltigen Lösung etwa dreimal soviel Glykokoll als Cu vorhanden ist, neutralisiert auf p_H 6—7 mit n NaOH-Lösung und fällt dann bei Siedehitze Cd wie beschrieben.

Die gewonnenen Werte stimmen sehr gut mit den tatsächlichen überein.

H. Freytag.

Über die Anwendung von Chloramin in der quantitativen Analyse stellen S. A. Repin und O. S. Lobachina[1] Untersuchungen an. Es wurden Chloramin T = Natriumsalz des p-Toluolsulfochloramins und Chloramin B = Natriumsalz des Benzolsulfochloramins als Oxydationsmittel verwendet. Sie geben in saurer Lösung aktives Chlor ab. Die Oxydationswirkung wird durch die Art und Konzentration der Säure und durch die Einwirkungsdauer nicht beeinflußt. Bei direkter Titration des Reduktionsmittels mit Chloramin in saurem Medium kann eine beliebige Mineralsäure mit Ausnahme von Salpetersäure verwendet werden, bei Rücktitration, d. h. bei der Bestimmung des Chloraminüberschusses, muß zur Vermeidung von Chlorverlusten die Salzsäure durch Schwefel-, Phosphor- oder Essigsäure ersetzt werden. Die Zersetzung von Chloraminlösungen kann verzögert werden durch Aufbewahrung der Lösungen im Dunkeln und in der Kälte unter Luftabschluß.

A. Trofimow.

Über die Anwendung von Thioformamid in der quantitativen Analyse machen E. Gagliardi und R. Pietsch[2, 3] weitere Mitteilungen[4]. *Palladium*[2] kann aus 0,1—8 n Salzsäure in der Hitze mit Thioformamid quantitativ gefällt werden. Der schwarzbraune Niederschlag ballt sich bei HCl-Konzentrationen bis 4 n rasch zusammen und ist leicht klar zu filtrieren. In stärker sauren Lösungen bleibt die überstehende Flüssigkeit trüb. In der Kälte ist die Fällung des Palladiums auch nach langem Stehen unvollständig. — Arbeitsvorschrift: Man läßt in die fast zum Sieden erhitzte Probelösung unter Umrühren 10%ige Thioformamidlösung zufließen, filtriert nach dem Absitzen des Niederschlages durch Weißbandfilter, wäscht mit heißem Wasser, glüht zunächst 20 min an der Luft bei 700° C, anschließend 10 min im Wasserstoffstrom, schließlich im CO_2-Strom, läßt im CO_2-Strom erkalten und wägt als Pd-Metall. — Die Menge Fällungsreagens soll nicht zu groß sein, weil die überstehende Flüssigkeit sonst nicht ganz klar wird. Die Resultate stimmen mit den durch H_2S-Fällung erhaltenen gut überein.

Platin[3] fällt aus salzsaurer Lösung in schlecht filtrierbarer, aus schwefelsaurer oder gemischt salz-schwefelsaurer Lösung in bedeutend besser filtrierbarer Form aus. Das klare Filtrat ist durch Spuren kolloiden Sulfides violett gefärbt, was aber die Resultate nicht beeinträchtigt. — Man fällt siedend heiß mit 3 ml 10%iger Thioformamidlösung für je 40 mg Pt, kocht 5 min zum Zusammenballen des Niederschlages, filtriert durch Weißbandfilter, wäscht 3mal mit kalter verdünnter Salzsäure (1 : 99), glüht bei 950° C und wägt als Metall. Die beste Säurekonzentration ist 1—2 n Schwefelsäure, doch kann die Acidität ohne Beeinträchtigung der Resultate auf 5 n Schwefelsäure gesteigert werden, wobei ein größerer oder kleinerer Teil der Schwefelsäure durch Salzsäure ersetzt werden kann. — Bei der

[1] Ž. anal. Chim. **6**, 39 (1950) [Russisch].

[2] Mh. Chem. (Wien) **82**, 432 (1951). Inst. f. anorg. u. analyt. Chem. Univ. Graz.

[3] Mh. Chem. (Wien) **82**, 656 (1951). Inst. f. anorg. u. analyt. Chem. Univ. Graz.

[4] Frühere Mitteilungen: E. Gagliardi und A. Loidl, diese Z. **132**, 33, 87, 274 (1951).

Fällung mit Schwefelwasserstoff erhält man aus stärker als 1 n schwefelsauren Lösungen infolge unvollständiger Fällung stark schwankende Resultate. A. KURTENACKER.

Über das Cadmiumjodid-Stärkereagens, das P. ARTHUR, T. E. MOORE und J. L. LAMBERT[1] schon früher zur colorimetrischen Bestimmung von Oxydationsmitteln empfohlen hatten, stellte J. L. LAMBERT[2] neue Untersuchungen an. Das Reagens wird als „Linear-Stärkereagens" bezeichnet, weil die Farbintensität des Jodstärkeblaus, das in der Lösung durch Oxydationsmittel erzeugt wird, der Konzentration des Oxydationsmittels in einem weiten Bereich proportional ist. Das Reagens wird hergestellt, indem man die Lösung von 11 g Cadmiumjodid in 300 bis 400 ml Wasser 15 min lang unter Konstanthaltung des Volumens in schwachem Sieden erhält, auf 800 ml verdünnt, zur siedenden Lösung 2,50 g doppelt umkristallierte A-Fraktion von Kartoffelstärke (vgl.[1]) langsam unter ständigem Rühren zugibt, unter Saugen durch ein dichtes Filter ($BaSO_4$-Filter) filtriert und nach dem Abkühlen zu 1 Liter verdünnt. Das Reagens ist infolge Anwesenheit der Cadmiumjodid-Komplexe an der Luft beständig. Es besitzt ohne Rücksicht auf sein Alter ungefähr den p_H-Wert 6,0. Wegen der starken Giftwirkung des Cadmiums kommen Mikroorganismen in der Lösung nicht auf. An Hand der Reaktion mit 0,002 m $KBrO_3$-Lösung in schwefelsaurer Lösung wird gezeigt, daß die optische Dichte der blauen Lösung bei 615 mμ (der Wellenlänge des Absorptionsmaximums) streng proportional der Bromatkonzentration ist, die demnach aus der optischen Dichte berechnet werden kann. Der Temperatureinfluß auf die Farbintensität ist zwischen 20 und 30° C gering und zu vernachlässigen; natürliches oder künstliches Licht (Wolframdrahtlampe, Fluorescenzlicht) haben ebenfalls keinen Einfluß. Das Reagens ist mindestens 9 Monate lang haltbar, ohne etwas von seinem Reaktionsvermögen einzubüßen.

H. SCHMIDT.

Eine einfache Bürette für mikrogasanalytische Schnellbestimmungen, die als Absorptionspipette und als Meßbürette dient, beschreibt H. WIRTH[3]. Wie man aus Abb. 1 entnimmt, handelt es sich um eine 40 cm lange Capillare, die bei einer lichten Weite von 0,7—1 mm in der Mitte als Absorptionsgefäß eine 0,25—0,50 ml fassende kugelige Erweiterung und am unteren Ende vorteilhaftest eine umgebogene Spitze hat. Die obere graduierte Hälfte der Capillare *b* verbindet der Zweiwegehahn *a* entweder mit dem Trichter *c* oder mit dem Röhrchen *d*, das, gleich einer Tropfpipette, eine Gummikappe trägt. Zur Analyse wird die Bürette mit Sperrflüssigkeit (H_2O) gefüllt, durch Drücken der Gummikappe von der unteren Spitze her eine Blase des zu untersuchenden Gases angesaugt; nach Messen der Gasmenge (10—20 ml[-3]) in der Meßcapillare *b* wird das Absorptionsmittel (z. B. alkal. Pyrogallollösung für O_2, Palladium-Sol für H_2, ammoniakal. CuCl-Lösung für CO) durch den Trichter eingefüllt und nach Beendung der Absorption, sobald der Flüssigkeitsmeniskus im unteren Teile der Capillare bei geschlossenem Hahne nicht mehr ansteigt, die Gasblase erneut zur Ablesung gebracht. Um eine hinreichend konstante

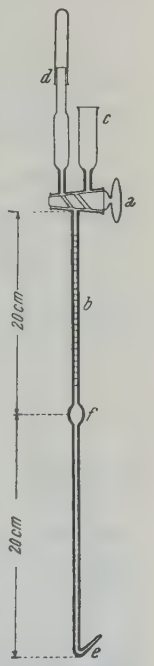


Abb. 1. Mikrobürette nach H. WIRTH.

[1] J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3260 (1949); vgl. diese Z. **131**, 281 (1950).

[2] Analytic. Chemistry **23**, 1247 (1951). Departm. of Chemistry, Kansas State College, Manhattan, Kans.

[3] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 268 (1951). Inst. f. Allgemeine Chemie der Techn. Hochschule Wien.

Temperatur einzuhalten, stellt man die Bürette vor der Ablesung in einen Standzylinder mit Wasser. Der Druck ist beim Ablesen konstant, wenn man dabei die Bürette bis zum unteren Ende der Gasblase in H_2O taucht oder einfach horizontal hält. Zur Übereinstimmung der Capillaritätswirkung und der Wandbenetzung muß beim Ablesen stets die gleiche Sperrflüssigkeit vorliegen, man verdrängt deshalb durch deren Nachfließenlassen das Absorptionsmittel schließlich wieder. Die Absorption verläuft immer sehr rasch, deshalb können auch sonst langsam wirkende Absorptionsmittel Verwendung finden. Bei erforderlicher Erwärmung zieht man die Bürette mehrmals rasch durch eine leuchtende Bunsenflamme. Die Bestimmung von CO_2 macht Schwierigkeiten, weil es sich, außer in Hg, in den meisten Sperrflüssigkeiten etwas löst; konz. H_2SO_4 oder Glycerin lassen sich aber zur Not verwenden. Wie die Ergebnisse von Vergleichsbestimmungen zeigen, ergibt die Mikromethode sehr gut reproduzierbare, wenn auch weniger genaue Werte als eine Makromethode. A. Herrmann.

Einen Apparat zur Wasserdampfdestillation und Extraktion im Halbmikromaßstab beschreiben J. M. Connolly und G. Oldham[1]. In einem 25 × 150 mm Reagensgläschen (siehe Abb. 1) ist mittels eines Korkens ein einfacher Wasserkühler („Kältefinger") eingesetzt. An seinem unteren Ende ist mittels Gummiring das Becherchen *A* befestigt, das unten mit einem kleinen Loch durchbohrt und mit einem Häkchen versehen ist, das die Herausnahme erleichtert. Im Becher *A* befindet sich, an die Wandung gut anschließend, ein konisch im Winkel von 40° zusammengefaltetes Filterchen von 3,5 cm Durchmesser, das man mit Wasser benetzt. 1 ml der zu behandelnden Probe gibt man auf den Boden des Reagensglases mit derselben Menge Wasser und einigen Porzellansplitterchen als Siedesteinen. Man destilliert mit kleiner Flamme; das Destillat bleibt auf dem Filterchen zurück und kann daraus mit Capillarpipette abgenommen werden. — Der Apparat kann ebensogut für Extraktionen verwendet werden. Wünscht man den festen Rückstand daraus durch Kristallisation oder Wägung zu bestimmen, so ist für die Substanzlösung das Becherchen *B* vorgesehen, das sich eng an die Bodenkrümmung des Reagensglases anschmiegt. H. Zellner.

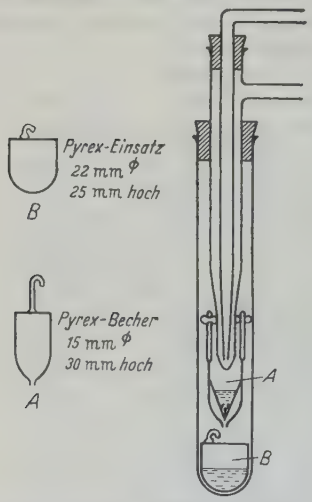


Abb. 1. Apparat zur Wasserdampfdestillation und Extraktion nach Connolly und Oldham.

Ein Mikroschwefelwasserstoffapparat, der aus einfachen Teilen zusammengebaut ist und einen hohen Druck ermöglicht, wurde von J. T. Stock und P. Heath[2] angegeben. In dem 500 ml-Erlenmeyer-Kolben B (Abb. 1) ist mittels eines eingekerbten Korkens die Filterröhre A eingesetzt, die den mit Gummikorken eingepaßten Aufsatz C mit den Pumpenventilen D und abschließend die Einleitungscapillare trägt. Die Filterröhre A taucht in den ungefähr zu zwei Drittel mit Salzsäure (1:1) gefüllten Erlenmeyer-Kolben B; sie enthält kleingebrochene Eisensulfidstückchen und darüber einen Glaswollebauschen zum Zurückhalten von Feuchtigkeitströpfchen. Die beiden Ventile F im Aufsatz sind bis auf die 1 mm

[1] Analyst (Lond.) **76**, 495 (1951). Loughborough College, Leics.

[2] Analyst **76**, 496 (1951). Norwood Technical College, Knight's Hill, London, S. E. 27.

weite Bohrung verengt und tragen an ihrem plangeschliffenen Ende 1,5 mm starke Gummischeibchen *E*, die mit Glashaltestäbchen *F* angepreßt sind. Die an den Ventilen angebrachten Gummibläschen *G* und *H* ermöglichen einen beliebigen Druck bzw. Unterdruck zu erzeugen, mit dem die Salzsäure zum Schwefeleisen hochgesaugt und Schwefelwasserstoff entbunden wird, der durch die 0,1 mm weite Einleitungscapillare am Ende des Apparats in gleichmäßigem Strom in die zu untersuchende Lösung eingeführt wird. H. ZELLNER.

Zum Auswaschen von Zentrifugierröhrchen bei der quantitativen Mikroanalyse empfiehlt K. KOMÁREK[1] die in Abb. 1 wiedergegebene einfache Vorrichtung. Nach dem Zentrifugieren saugt man die im konischen Teil befindliche Flüssigkeit mit einem Röhrchen ab, das am Ende in eine genügend lange dünnwandige Capillare übergeht. Es ist wichtig, hierzu nur einen geringen und gleichmäßigen Unterdruck zu verwenden. Dabei stellt man das Zentrifugierrohr senkrecht. Nach dem Absaugen dreht man das Rohr mit dem Boden nach oben und verschließt es mit einem Gummistopfen, durch den ein endwärts capillar ausgezogenes Knierohr eingeführt ist. In dieser Weise taucht man das Zentrifugierrohr in eine Schale mit destilliertem Wasser so tief ein, daß bei leichtem Ansaugen durch einen schmalen Einschnitt sofort Wasser aufsteigt und die Wandungen abwäscht. Der Niederschlag bleibt dabei in der Zentrifugierröhrchenspitze durch eine Luftblase und ein Tröpfchen Lösung vom Wasser isoliert. Nach Beendung des Waschens schiebt man die Capillare etwas heraus und hebt die Öffnung etwas über die Wasserfläche, so daß bei leichtem Ansaugen Luft ins Röhreninnere eindringt und das Wasser aus dem oberen Capillarenende herausdrückt. Erst dann zieht man den Stopfen heraus. Das Zentrifugierröhrchen bleibt hierbei in seiner Lage. Hierauf wird in abgemessener Waschflüssigkeitsmenge der Niederschlag aufgerührt und abzentrifugiert, worauf man den geschilderten Vorgang wiederholt. H. FREYTAG.

Ein Manostat für konstante Drucke bei Vakuumdestillationen wird von H. G. HARING[2]

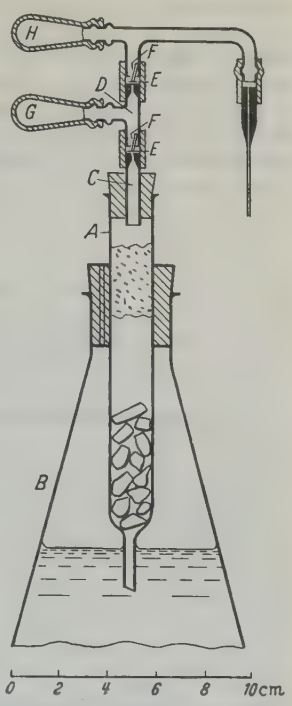


Abb. 1. Mikroschwefelwasserstoffapparat nach STOCK und HEATH.

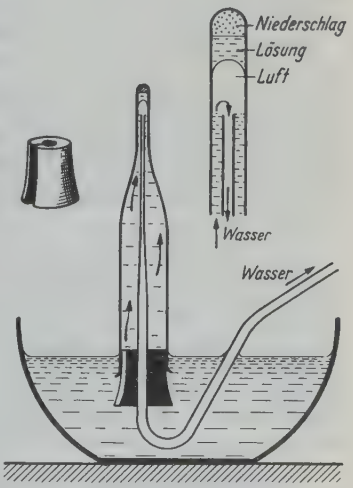


Abb. 1. Vorrichtung zum Auswaschen des oberen Teiles eines Zentrifugierröhrchens mit Wasser nach KOMÁREK.

[1] Chem. Listy **45**, 39 (1951). Chem. Labor. der mineralog. Abt. des Nationalmuseums Prag.

[2] Chem. Weekblad **1951**, 1013. Labor. f. allgem. u. anorg. Chem. d. Universität Amsterdam.

beschrieben. Der Apparat hält jeden eingestellten Druck zwischen 1 Atm. und einigen mm Quecksilbersäule auf 0,1 mm Quecksilber genau gleich. Wenn durch unvermeidliches Leckwerden der Druck über den eingestellten Wert steigt, betätigt ein Spezial-Kontaktmanometer über ein elektronisches Relais ein Ventil, das die Verbindung mit einem Vakuumvorrat herstellt und damit den höheren Druck beseitigt. Eine Vakuumpumpe wird nur zu Beginn benötigt, um den gewählten Druck einzustellen, und nach einigen Stunden, um den etwa bereits verbrauchten Vakuumvorrat zu erneuern. A. KURTENACKER.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Atmosphärische Luft. *Zur Bestimmung von Quecksilber in der Luft* von Arbeitsräumen behandelt man nach M. BUCKELL[1] nach Durchsaugen der Luft durch Permanganatlösung das darin festgehaltene Quecksilber mit Dithizonlösung in Chloroform bei p_H unter 2. Kupfer stört in diesem p_H-Bereich nicht.

Einstellung der Dithizonlösung gegen Standard-Quecksilberlösung: Zu 50 ml 5%iger Schwefelsäure in einem Scheidetrichter gibt man 2 ml wäßriger Quecksilberchloridlösung, die 5 μg Hg/ml enthält. Dazu gibt man aus einer Bürette 1 ml Dithizonlösung, die aus der Stammlösung von 50 mg in 100 mg Chloroform gewonnen wird, indem man zum Gebrauch 1:100 mit Chloroform verdünnt. Man entfernt die Chloroformschicht und wiederholt das Ausschütteln mit weiteren je 1 ml Dithizonlösung so oft, bis die Lösung ihre grüne Farbe beibehält. 10 μg Quecksilber sollen ungefähr 10 ml Dithizonlösung verbrauchen. Die Dithizon-Standardlösung muß in einem dunklen Gefäß gehalten werden, die Titerstellung muß unmittelbar vor jeder Bestimmungsreihe durchgeführt werden. — Man prüft jede benutzte Flüssigkeit, so die mit Oxalsäure entfärbte Permangatlösung, zuvor auf Quecksilber und säubert die Becher usw. mit Salpetersäure und Schwefelsäure.

Zur Analyse saugt man eine bestimmte Menge Luft über einen Strömungsmesser durch eine bzw. mehrere, mit Sinterplatten ausgestattete Waschflaschen, die 20 ml 0,05 n Permanganatlösung in 5%iger Schwefelsäure enthalten, mit einer Geschwindigkeit von 10 Litern pro Minute. Nach Beendigung des Durchsaugens spült man die Lösungen aus den Wäschern in einen Becher, entfärbt mit 10%iger Oxalsäurelösung, bringt in einem Meßkolben auf 250 ml und mißt einen Anteil davon im Vergleich mit der Standardlösung. Im ersten Wäscher finden sich 96—98% des Quecksilbers. H. ZELLNER.

Zur Bestimmung von Vanadium- und Zirkon-Spuren in der Luft von Industriebetrieben empfiehlt M. K. BEREZOVA[2] colorimetrische Methoden. Die Staubteilchen werden in Wattefiltern abgeschieden, wobei die Sauggeschwindigkeit (in der Regel 10—20 Liter/min) nach der Korngröße des Aerosols eingestellt werden muß. — Zur *Vanadiumbestimmung* wird die Filterwatte mit warmer 5%iger Natronlauge extrahiert, wenn das Vanadium als Pentoxyd vorliegt. Ist die Anwesenheit von metallischem Vanadiumstaub oder von niedrigen Oxyden des Vanadiums anzunehmen, so ist ein Aufschluß mit konzentrierter Schwefelsäure erforderlich. In

[1] Brit. J. Industr. Med. 8, 181 (1951).

[2] Gig. i. San. (Hyg. u. Sanitätsw.) H. 7, 30 (1951). [Russisch.] Lehrstuhl f. Arbeitshygiene I des Moskauer Lenin-Ordens des medizin. Inst.

beiden Fällen wird die Lösung so eingestellt, daß sie bei einem Volumen von 5 ml an Schwefelsäure 4fach normal ist. Zur Tarnung von Eisen oder Titan ist die Zugabe von 3 Tropfen Phosphorsäure bzw. einer Alkalifluoridlösung notwendig. Hierauf setzt man 3 Tropfen einer 3%igen Lösung von Wasserstoffperoxyd zu. Durch Vergleich der dabei auftretenden rotbraunen Färbung mit einer mit abgestuften Vanadiummengen analog hergestellten Farbskala wird der Vanadiumgehalt der Luft ermittelt. — Bei der *Zirkonbestimmung* erfolgt der Aufschluß vorteilhaft mit Flußsäure, wenn Zirkonmetallstaub vorliegt, mit konz. Schwefelsäure, wenn Oxyde vorliegen, oder durch Alkalischmelze, wenn Zirkonsilicate vorhanden sind. Nach Verdünnen mit Wasser fällt man mit Ammoniak, filtriert, löst den Niederschlag in wenig 5 n Salzsäure, bringt auf ein Volumen von 4 ml und eine Salzsäurekonzentration von 0,5—0,8 n und fügt 2 Tropfen Alizarin S-Lösung zu. Die auftretende Rotfärbung vergleicht man nach 15—20 min mit einer analogen Farbskala mit bekannten Zirkongehalten. Das Einhalten der Säurekonzentration von 0,5—0,8 n ist wichtig, weil nur in diesem Bereich einerseits störende Färbungen mit anderen Metallen (Fe, Cr, Ca, Mg, Al, Ti) nicht auftreten und andererseits Maskierung des Zirkons durch Sulfat, Fluorid, Phosphat oder andere Komplexbildner nicht zu befürchten ist. W. Antoni.

Zur Bestimmung des Jodgehaltes der Luft haben R. Fischer und T. Langhammer[1] dem Verfahren von H. Cauer[2] die folgende einfache Form gegeben: Man schaltet hintereinander 1. eine Waschflasche mit Glasfritte (ca. 150—200 ml Inhalt), die 15 ml Wasser + 2 g Kaliumcarbonat enthält, 2. eine Saugflasche, 3. einen Gasmesser und zuletzt eine Luftpumpe. Mit einer Geschwindigkeit von rund 400 l/Std saugt man je nach Jodgehalt 1—4 m^3 Luft hindurch, engt danach in einem 100 ml-Erlenmeyer-Kolben die Pottaschelösung auf dem Wasserbad bis zur Bildung der ersten Kaliumcarbonatkristalle ein, versetzt 4—5 mal mit je 10 ml absol. Alkohol, erhitzt zum Sieden und schüttelt den verschlossenen Kolben jedesmal heftig bis zum Erkalten durch. Den filtrierten Alkohol verdunstet man in einer Platinschale, nimmt den Rückstand mit Wasser auf (Gesamtvolumen 4—5 ml), oxydiert das KJ nach dem Ansäuern mit 0,05 ml verdünnter Schwefelsäure mit 4—5 Tropfen frischem Bromwasser zu KJO_3, verkocht den Br-Überschuß, scheidet durch KJ-Zusatz Jod aus und titriert es mit 0,004 n Natriumthiosulfatlösung. Fehler 0,1 bis 0,2 μg Jod. F. Neumann.

Um Mangandioxyd in der Luft von Betriebsräumen zu bestimmen, leitet man die Luft nach V. A. Chrustaleva[3] durch ein Wattefilter und verascht dann vorsichtig die Watte mit dem aufgefangenen Staub. MnO_2 wird hierauf in einem Gemisch, bestehend aus 0,5 ml Schwefelsäure (1,84) und 0,5 ml 87%iger Oxalsäure, gelöst, die Lösung zur vollständigen Verflüchtigung von Oxalsäure auf dem Sandbad bis zur Bildung von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Man verdünnt nun die Probe mit Wasser auf 10 ml und filtriert. 5 ml Filtrat werden in ein Colorimetrierglaschen gebracht und mit 0,3 ml gesättigter Ammoniumpersulfatlösung und 0,1 ml 5%iger Silbernitratlösung versetzt. Gleichzeitig werden Vergleichslösungen aus Mangansulfat hergestellt mit einem Mn-Gehalt von 0,002—0,01 mg. Die Lösungen werden mit Schwefelsäure (1:20) auf 5 ml verdünnt. Ein Silbernitratüberschuß ist zu vermeiden wegen Bildung von Ag_2O_2, das die Lösung gelb färbt. Die zu untersuchende Probe wird nach 30—60 min mit den Standardlösungen verglichen. Die erhaltenen Resultate stellen 85—105% der Ausgangsmenge dar.

[1] Mikrochemie (Wien) **38**, 21 (1951). Pharmakogn. Inst. d. Univ. Graz.
[2] Diese Z. **104**, 161 (1936); Z. angew. Chem. **52**, 625 (1939).
[3] Gig. i. San. (Hygiene u. Sanitätsw.) **10**, 53 (1951).

Die Bestimmung kleiner Mengen von Dämpfen des Orthokieselsäureäthylesters (Äthylsilicats) in der Luft erfolgt nach S. S. Gurvic und T. S. Sergeeva[1] durch Zersetzung des Esters zu SiO_2 und anschließender colorimetrischer Bestimmung des durch Reduktion entstandenen Molybdänblaus. Zur Eichung der Methode wird eine bestimmte Einwaage Äthylsilicat mit 4 ml 50%iger Schwefelsäure 20 min auf dem Wasserbad erwärmt und dann auf dem Sandbad bis zur Bildung von weißen Nebeln eingedampft. Der Rückstand wird geglüht. Das gebildete SiO_2 wird mit 5 ml 1 n Na_2CO_3-Lösung eingedampft und 2—3 min geglüht. Das Silicat wird 2mal mit je 5 ml Wasser ausgezogen und die Lösung in ein Reagensglas gegossen. Analog werden die Kontrollproben aus wäßriger Lösung von $Na_2SiO_3 \cdot 9\ H_2O$ hergestellt. Die Lösungen werden mit je 1 ml 10%iger Ammoniummolybdatlösung, 1 ml 10%iger Schwefelsäure und 2 ml 20%iger Na_2SO_3-Lösung versetzt und 8 bis 10 min bei 85—90° gehalten. Nach Abkühlen werden die Lösungen colorimetriert. Zur Bestimmung von Äthylsilicat in der Luft wird die zu untersuchende Luft mit einer Geschwindigkeit von 6—10 Liter/Std durch ein mit 3 ml Äthylalkohol gefülltes Adsorptionsgefäß geleitet. Die alkoholische Lösung wird mit 4 ml 50%iger Schwefelsäure versetzt und Silicium wie angeführt bestimmt. Die Probeentnahme von $Si(OC_2H_5)_4$-Dämpfen kann auch mit Papierfilter durchgeführt werden. Man leitet zu diesem Zweck über einen mit 10%iger Schwefelsäure getränkten Filterpapierstreifen 4 Liter Luft mit einer Geschwindigkeit von 15—20 Liter/Std. Das Filterpapier wird dann zerkleinert, mit 4 ml 50%iger Schwefelsäure behandelt und Kieselsäure wie oben bestimmt. A. Trofimow.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Trichloräthylen in der Luft und in biologischem Material verwendet R. Truhaut[2] die Reaktion von K. Fujiwara[3] mit Pyridin in alkalischer Lösung, die insofern modifiziert wird, als an Stelle der starken wäßrigen NaOH-Lösung eine 1%ige NaOH-Lösung in 95 Vol%igem Alkohol benutzt wird. Chloroform stört nur in sehr hohen Konzentrationen, Tetrachlorkohlenstoff stört praktisch gar nicht. Die Reaktion verläuft dagegen mit Perchloräthylen und Tetrachloräthan positiv.

Fügt man 1 ml 1%ige alkoholische NaOH-Lösung zu 5 ml Pyridin, das Trichloräthylen enthält, so entsteht bei 3 min langem Erhitzen auf dem Wasserbad bei 70° C zunächst eine schwache rotviolette Färbung. Nach Abkühlung und Zusatz von 3 ml Wasser entwickelt sich eine Gelbfärbung, die sehr rasch rotorange, zinnoberrot und violett wird. Das Maximum dieser Färbung ist nach 1,5 min erreicht und erlaubt noch die Erfassung von 1 μg Trichloräthylen in 1 ml Pyridin. Die Farbe ist der Menge Trichloräthylen zwischen 0 und 200 μg proportional.

Zur Ermittlung des Trichloräthylengehalts von Luft saugt man 10 Liter Luft durch zwei Waschflaschen, die 5 bzw. 10 ml mittels KOH gereinigtes und destilliertes Pyridin enthalten und mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt werden. Nach dem Durchleiten der Luft vereinigt man beide Pyridinlösungen und versetzt sie wie erwähnt mit der alkoholischen Lauge. Hierauf erwärmt man auf 70° während 3 min, kühlt mit fließendem, kaltem Wasser und vermischt mit 3 ml Wasser. Nach 1 bis 1,5 min photometriert man und liest an einer Eichkurve die Trichloräthylenmenge ab. Man verwendet ein Pulfrich-Photometer mit Grünfilter S 53 und als Bezugslösung ein Gemisch von 5 ml Pyridin, 1 ml alkoholischer NaOH-Lösung und 3 ml Wasser.

Die Bestimmung in Blut und Organen wird mit Hilfe der einfachen Apparatur von R. Fabre[4] vorgenommen. Die Einwaage beträgt 1—10 g Substanz. Handelt es sich

[1] Gig. i. San. (Hygiene u. Sanitätsw.) **1951**, 39 [Russisch].
[2] Ann. pharmac. franç. **9**, 175 (1951).
[3] Sitzungsber. u. Abh. naturforsch. Ges. Rostock **6**, 33 (1914).
[4] Ann. pharm. franç. **2**, 108 (1944).

um Organe, so verwendet man ihren Brei, der in physiologischer NaCl-Lösung (5 ml je 1 g Brei) suspendiert wird, und arbeitet unter Kühlung, um ein Verdampfen des Trichloräthylens zu vermeiden. Blut sammelt man über NaF, verdünnt zur Hälfte mit Wasser und setzt 1 Tropfen Octylalkohol oder 1 ml von 10%iger Ca-stearatlösung in Vaselin-Öl je 10 ml verdünntes Blut zur Verhinderung des Schäumens zu. Man saugt Luft mit der Geschwindigkeit von 1—2 Blasen je Sekunde 2,5 Std durch. Bei Versuchen mit Blut, dem 50—400 μg Trichloräthylen in 10 ml zugesetzt worden waren, wurden stets mindestens 94% wiedergefunden.

Trichloräthylen erfährt im tierischen Organismus eine Umsetzung zu *Trichloressigsäure*[1]. Sie läßt sich in ähnlicher Weise colorimetrisch ermitteln. Man entzieht den Substanzen (Darminhalt, Organbrei) mit warmer Luft nach bekanntem Verfahren zunächst Trichloräthylen und bestimmt im Filtrat mittels der Pyridinaufspaltung die Trichloressigsäure. Gewisse qualitative Unterschiede gegenüber Trichloräthylen sind allerdings vorhanden. Die Färbung entwickelt sich langsamer und man muß bei der Temperatur des siedenden Wasserbades arbeiten.

Die colorimetrische Bestimmung geringer Pyridinmengen in Luft und biologischen Flüssigkeiten bauten R. Fabre, R. Truhaut und M. Herbert[2] auf der Reaktion von W. König[3] auf, die darauf beruht, daß Pyridin bei Behandlung mit Bromcyan und darauf folgendem Zusatz eines aromatischen Amins Farbstoffe liefert[4]. Das erforderliche Bromcyan stellen die Verf. wie folgt her: Man fügt zu einer Lösung von 4 g Kaliumcyanid in 40 ml destilliertem Wasser 5 ml Eisessig und eine Lösung von 3 g Kaliumbromat und 4 g Kaliumbromid in 40 ml lauwarmem Wasser. Dem Lösungsgemisch setzt man tropfenweise unter Kühlung 4 ml konz. Schwefelsäure zu und ergänzt dann mit Wasser auf 100 ml. Das Reagens ist haltbar; färbt es sich infolge Bromausscheidung gelb, so setzt man bis zur Entfärbung 10%ige Kaliumcyanidlösung zu. Die stark saure Bromcyanlösung kann nur in gepuffertem Milieu angewandt werden. Als Puffer dient 10%ige Na-acetatlösung. Versetzt man 1 ml der Pyridinlösung mit 10 ml der Puffer- und 2 ml der Bromcyanlösung, so beträgt der p_H-Wert 5,2. Als aromatisches Amin zur Erzeugung der Farbreaktion verwenden die Verf. Benzidin, das eine sehr empfindliche Rotorangefärbung liefert. In größeren Pyridinkonzentrationen kann dabei eine die photometrische Messung störende Trübung auftreten. Sie wird mit Aceton beseitigt. Man setzt daher dem Reaktionsgemisch (13 ml, siehe oben) 5 ml Aceton zu und nach dem Vermischen 2 ml einer Lösung von 0,050 g Benzidin in 100 ml 95 Vol%igem Äthylalkohol, der 2 ml Essigsäure enthält. Das Farbmaximum wird nach 6 min erreicht und bleibt dann etwa 5 min bestehen. In dieser Zeit muß man photometrieren. Hierzu wurde das Pulfrich-Photometer mit dem Blaufilter S 47 benutzt. Die Reaktion erlaubt die Erfassung von 5 μg Pyridin. Die Eichkurven zur Ablesung der Pyridinwerte werden für die Bereiche 5—100 und 50—1000 μg Pyridin bestimmt.

Zur Ermittlung des Pyridins in der Luft wird eine Absorptionsflüssigkeit von 4,40 g Essigsäure in 100 ml Wasser verwendet, die nach Neutralisation einer Lösung von 10 g $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$ in 100 ml entspricht. Die Absorptionslösung befindet sich in einer U-Röhre; der eine Schenkel der Absorptionsröhre ist als Capillare, der andere als weite Röhre von 8—10 mm Durchmesser ausgebildet, die Glasperlen enthält. Die ganze Apparatur besteht aus einer Röhre mit 1—2 g Silicagel, die der

[1] Th. C. Butler, Fed. Proc. 8, 278 (1949); J. Pharmacol. exp. Ther. **97**, 84 (1949); vgl. auch diese Z. **133**, 463 (1951).

[2] Ann. pharmac. franc. 8, 773 (1950).

[3] J. prakt. Chem. (NF.) **69**, 105 (1904); **70**, 19 (1904).

[4] Anwendungen der Reaktion vgl. u. a. diese Z. **79**, 454 (1930), **96**, 345 (1934); **106**, 316 (1936); **118**, 202 (1938/39).

Adsorptionsröhre vorgeschaltet ist, einer gleichen zur Sicherheit nachgeschalteten Adsorptionsröhre, einem Blasenzähler und einem Aspirator. Man reguliert den Luftstrom so, daß jede Sekunde 1 Blase zu zählen ist, entsprechend etwa 4 Liter/Std. Zur Gewinnung der Eichkurven schaltet man zwischen Silicagel und erster Adsorptionsröhre eine knieförmig gebogene Röhre ein, in der sich eine bestimmte Menge einer Lösung von bekanntem Pyridingehalt befindet. Man leitet Luft durch, bis das Pyridin quantitativ in die Vorlage übergetrieben ist, was durch leichtes Erwärmen erleichtert wird. Die Adsorptionsflüssigkeit neutralisiert man tropfenweise mit Natronlauge gegen Lackmuspapier und ergänzt sie auf genau 10 ml mit 10%iger Acetatpufferlösung und fügt noch 1 ml destilliertes Wasser zu. Hierauf wird die Pyridinbestimmung wie angegeben durchgeführt.

Durch Wasserdampfdestillation kann Pyridin weder aus saurer noch aus alkalischer wäßriger Lösung vollständig ausgetrieben werden. Hingegen gelingt die Verflüchtigung gut aus Salzlösungen (NaCl, K_2SO_3, K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $CaCl_2$). 30 g $CaCl_2$ je 100 ml führen nicht nur bei wäßrigen Lösungen, sondern auch bei *biologischem Material*, wie *Harn*, *Leber*, *Blut*, *Fett* zu guten Ergebnissen.

H. Freytag.

Die Bestimmung des Wassergehalts von Gasen, speziell *von Kohlenwasserstoffen*, war bisher eine noch nicht zufriedenstellend gelöste Aufgabe, obwohl eine Menge Methoden beschrieben sind. Eine solche einfach durchzuführende Bestimmungsmethode wäre heute sehr vonnöten, vor allem bei Gasgemischen, die an einem Katalysator umgesetzt werden sollen, der durch Wasser vergiftet wird. F. E. Harris und L. K. Nash[1] beschreiben eine Methode, die auch an Mischungen von leicht kondensierbaren Gasen anwendbar und halbspezifisch für Wasser ist und möglicherweise zu halbkontinuierlichen Analysen von strömenden Gasen ausgebaut werden kann. Der verwendete Apparat ist relativ einfach zusammengesetzt. Das Prinzip der beschriebenen Methode besteht darin, daß der Gasstrom durch eine Reaktionszelle geleitet wird, in der das Wasser in exothermer chemischer Reaktion umgesetzt wird. Die Reaktion mit CaH_2 wurde hierfür als am meisten geeignet verwendet. Die Temperaturerhöhung wurde durch elektrische Widerstandsmessung vor und hinter der Reaktionszelle festgestellt (Wheatstonesche Brückenschaltung, „Thermistor-Brücke"). Sie errechnet sich nach der Formel:

$$T_2 - T_1 = \frac{T_1 \cdot T_2}{b} \ln \frac{a_2 \cdot R_1}{a_1 \cdot R_2}$$

T_2 Temp. hinter der Reaktionszelle; T_1 Temp. vor der Reaktionszelle; R_2 Widerstand hinter der Reaktionszelle; R_1 Widerstand vor der Reaktionszelle; a_1, a_2 und b Konstanten.

Der im Original genau beschriebene Apparat ist im wesentlichen der von G. Cohn[2] angegebene. Wegen der Vorschrift zur Kalibrierung und genauen Angaben zur Analysenmethode muß auf das Original verwiesen werden. W. Dewald.

Die getrennte Bestimmung der in Form von Gasen und Aerosolen vorhandenen Fluoride erfolgt nach G. S. Luzina[3] mit einem elektrischen Entstäuber, wobei die Aerosole getrennt und die gasförmigen Fluoride in Wasser aufgefangen werden können. Der angewandte Elektroentstäuber gestattet eine Reinigung des Gases von feinem Staub (2—3 μ) bis zu 99—100% bei einer Polspannung von 13000 Volt. Die Durchleitungsgeschwindigkeit der Luft hat keinen Einfluß auf den Reinigungseffekt. Man arbeitet mit einer Geschwindigkeit von 1—15 Liter/min. Die Bestim-

[1] Analytic. Chemistry **23**, 736 (1951). Harvard University, Cambridge, Mass.
[2] Analytic. Chemistry **19**, 832 (1947).
[3] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 623 (1950). (Russisch.)

mung von Fluoriden in der Absorptionsflüssigkeit erfolgt durch Titration mit Thoriumnitrat. A. Trofimow.

Eine selbstschreibende Sauerstoff-Meßanlage zur Sauerstoffbestimmung im Wasser insbesondere für Hochdruckkraftwerke wurde von R. Freier, F. Tödt und K. Wickert[1] entwickelt. Sie beruht darauf, daß der Sauerstoff in einem Element elektrochemisch wirksam gemacht wird, das Ströme liefert, die dem Sauerstoffgehalt des Wassers proportional sind. Durch Messung dieser Ströme läßt sich daher auf den Sauerstoffgehalt schließen. Der Proportionalitätsfaktor zwischen Stromstärke und dem Sauerstoffgehalt wird durch chemische Sauerstoffbestimmung nach der Tolidin-Rhodanid-Methode ermittelt. Für diese Methode sind nach K. Wickert und E. Ipach[2] mit größter Sorgfalt hergestellte Eichlösungen erforderlich. Mit der Apparatur wurden Sauerstoffkonzentrationen zwischen 6 und 70 μg je 1 gemessen. Die Genauigkeit beträgt im unteren Bereich $\pm$ 1 μg O_2 je 1. R. Lang.

Für die Bestimmung von gelöstem Sauerstoff *in calcium-, magnesium- und eisenhaltigen Solen hoher Konzentration von Ölfeldern*, bei denen die Winkler-Methode versagt, wurde von G. A. Marsh[3] ein schnelles, mit einer Genauigkeit von $\pm$ 5% arbeitendes polarographisches Verfahren mit rotierender Mikroelektrode nach H. A. Laitinen und J. M. Kolthoff[4] entwickelt. Auch Korrosionseigenschaften von Solen können mit dem leicht tragbaren Gerät schnell gemessen werden.

Der Apparat besteht aus dem H-förmigen Elektrolytgefäß, dessen einen Schenkel man mit der zu prüfenden Sole füllt, während der zweite Schenkel die Kalomelbezugselektrode enthält; das Verbindungsrohr zwischen beiden enthält Agargelatine nebst einer Frittenplatte. Man läßt die Sole unter öfterer Erneuerung einlaufen, rührt um, um an der Oberfläche anhängende Luftbläschen zu entfernen und setzt dann oben mit Gummistopfen die rotierende Pt-Elektrode auf, die von einem Gleichstrommotor mit 6 V angetrieben mit 700 Umdrehungen/min umläuft und deren sauber zu haltender Pt-Draht 5 mm weit aus der lackisolierten Messinghalterung hervorschaut. Das Original enthält eine genaue Schaltskizze für den Stromverlauf mit eingebautem Spannungsteiler. Man mißt nach vorhergegangener Eichung bei einer angelegten Spannung von — 0,75 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode den Diffusionsstrom mit einem Mikroampermeter. Neutrale Sauerstoffmoleküle werden bei einem Potential zwischen — 0,4 und — 0,8 V reduziert, während die Fe-, Ca- und Mg-Ionen erst bei einem bedeutend höheren negativen Potential reduziert werden und bei p_H 5—9 nicht stören. Ein im Original abgebildetes Nomogramm gestattet die bequeme Umwandlung der abgelesenen Mikroamperewerte in mg gelösten Sauerstoff je Liter. H. Zellner.

Zur Bestimmung von Silicat in Seewasser empfiehlt F. A. J. Armstrong[5] die Molybdänblaumethode: Zu 3 ml Molybdatreagens (vor Gebrauch durch Mischen von 2 Volumteilen 5%iger Ammoniummolybdat-Lösung und 3 Volumteilen 1 n Salzsäure herzustellen, die beide in Polyäthylen-, Ceresin- oder stark gewachsten Glasflaschen im Dunkeln aufbewahrt werden müssen) werden in einem 100 ml-Kolben 50 ml Seewasser zugefügt. Nach 10 min setzt man 5 ml Schwefelsäure (1:1) und 2 ml 10%iger Oxalsäure zu. Die Extinktion der Lösung wird unter Verwendung tiefroter Filter gemessen. 5 min nach dem Ansäuern wird mit 1 ml etwa 0,05 n

[1] Chem.-Ing.-Techn. **23**, 325 (1951).

[2] Jahrbuch vom Wasser (1951); Werkstoffe und Korrosion 2, H. 6 (1951).

[3] Analytic Chemistry **23**, 1427 (1951). The Pure Oil Co., Crystal Lake, Ill.

[4] J. physic. Chem. **45**, 1079 (1941); vgl. diese Z. **128**, 314 (1948).

[5] J. Mar. biol. Assoc. U. Kingd. **30**, 149 (1951). Experimental Officer at the Plymouth Laboratory.

Zinn(II)-chloridlösung (vor Gebrauch durch Verdünnen einer Vorratslösung von 40 g $SnCl_2 . 2 H_2O$ in 100 ml Salzsäure (1:1) herzustellen) versetzt. Nach 20 bis 40 min (je nach Temperatur, die normalerweise zu 13 bis 22° angenommen wird) wird die Extinktion erneut gemessen. Von der Differenz der beiden Ablesungen wird das Ergebnis der Blindbestimmung abgezogen, die wie folgt durchzuführen ist: 1. Die Extinktion unter Verwendung von silicatfreiem destilliertem Wasser statt Seewasser wird nach Durchführung des angegebenen Analysengangs gemessen. — 2. Die Extinktion unter Verwendung von destilliertem Wasser wird nach Zugabe von 5 ml Schwefelsäure (1:1) gemessen, ohne daß Molybdatreagens, Oxalsäure und Zinn(II)-chlorid zugegeben werden. — 3. Die Extinktion unter Verwendung von Seewasser wird genau wie unter 2. beschrieben gemessen. — Die Differenz der Messungen 1. und 2. ist durch den Silicatgehalt der Reagenzien bedingt und muß zum Ergebnis der Messung 3. addiert werden, damit der Gesamtblindwert erhalten wird.

Die Eichung wird vorgenommen mittels Messen der Extinktionserhöhung von silicatarmem Seewasser durch Zufügen bekannter Mengen Silicat (0,1201 g reines SiO_2 sind mit 0,6 g Na_2CO_3 aufzuschließen und in Wasser zu lösen; aliquote Mengen sind anzuwenden). Das Beersche Gesetz ist erfüllt. Die Analysengenauigkeit beträgt ± 3%. W. Dewald.

Zur Halbmikroanalyse der Gase (Wasserstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff), die bei der *Sauerstoffbestimmung in Metallen* nach der Vakuumschmelzmethode entwickelt werden, konstruierten L. Moreau und Ph. Albert[1] einen geeigneten Apparat. Als Sperrflüssigkeit dient Quecksilber. Gummiverbindungen werden vermieden, so daß die schädlichen Räume möglichst klein bleiben. Einzelheiten der Konstruktion und Handhabung der Apparatur sind aus der Originalarbeit zu entnehmen. R. Lang.

Für die spektrophotometrische Bestimmung des Nickels in Calcium-Metall stellten R. C. Ferguson und Ch. V. Banks[2] eine ausführliche Untersuchung an über die Möglichkeit der colorimetrischen Nickelbestimmung mit Hilfe von 1,2-Cyclohexandiondioxim (Nioxim) unter Verwendung von Gummilösung als Schutzkolloid an. Die Färbung ist wenig empfindlich gegen p_H-Änderung und folgt dem Beerschen Gesetz bei Beobachtung bei 550 mμ. Bei dieser Wellenlänge hat der Ni-Komplex ein scharf ausgeprägtes Maximum. Für die eigentliche Bestimmung wird folgendes Verfahren vorgeschlagen: 2 g Calcium in feinen Stücken werden langsam in 50 ml H_2O eingetragen. Nach völliger Zersetzung gibt man 5 ml konz. Salzsäure und 1 ml konz. Salpetersäure hinzu und erhitzt bis zur Lösung und Oxydation von vorhandenem Eisen. Nach dem Abkühlen fügt man 2 ml 20%ige Diammoniumcitratlösung und so viel NH_3 zu, daß der p_H-Wert zwischen 4 und 6 liegt, spült in 100 ml-Meßkolben und ergänzt zur Marke. 50 ml werden dann in einen zweiten Meßkolben gebracht, und in beide Meßkolben gibt man je 1 ml 10%ige Gummiarabicumlösung. Zu der einen Lösung fügt man 1 ml einer 0,8%igen Lösung von 1,2-Cyclohexandiondioximlösung. Beide Kolben werden zur Marke aufgefüllt und ihr Inhalt nach 1 Std gegeneinander colorimetrisch ausgemessen (Lichtfilter 550 mμ).

Eichlösungen werden aus $CaCl_2$-Lösungen (1 g Ca entsprechend) und zugesetzten bekannten Nickelmengen bereitet und nach der obigen Arbeitsvorschrift verarbeitet. Das Verfahren ergibt für Ni-Mengen von 15—100 μg Ni gute Werte.
W. Geilmann.

[1] Rev. Métall. **48**, 684 (1951).
[2] Analytic. Chemistry **23**, 448 (1951). Iowa State College, Ames, Iowa.

Um Selen im metallischen Kupfer und in Pyriten zu bestimmen, trennen J. S. McNulty, E. J. Center und R. M. MacIntosh[1] das Selen zunächst durch Destillation aus schwefelsaurer Lösung mit Bromwasserstoffsäure ab und titrieren schließlich im Destillat mit Thiosulfatlösung bei Anwesenheit von Kaliumkobaltcyanid und KJ-Stärkelösung.

Vom Kupfer werden 5 g im Destillierkolben mit 30 ml H_2O, 5 ml konz. H_2SO_4 und 25 ml konz. HNO_3 gelöst. Nach Verkochen der Nitrose und Abkühlung wird mit 100 ml konz. H_2SO_4 versetzt und auf 190° erhitzt, bis ausgeschiedenes $CuSO_4$ grau ist. Nach Abkühlung gibt man 1 ml 60%ige Perchlorsäure und 10 ml H_2O zu. — Von Sulfiden löst man 4—5 g mit 15 ml H_2O und 50 ml konz. H_2SO_4. Wenn die Reaktion nachläßt, gibt man langsam 50 ml konz. H_2SO_4 zu und erhitzt, bis der Schwefel gelöst ist. Nach Abkühlung versetzt man mit 1 ml $HClO_4$ (60%) und 5 ml H_2O. — Die Destillation erfolgt aus einer Schliffapparatur, die mit Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr versehen ist, deren Ableitungsrohr aber ohne Kühler ist. Der Ablauf des Destillationsrohres taucht in ein 250 ml-Becherglas, das mit 50 ml 0,1%iger Hydrazinsulfatlösung beschickt ist und in Wasser gekühlt wird. Durch die Destillationsapparatur wird CO_2 oder Luft geleitet (2—3 Blasen pro Sekunde). Man läßt zunächst 5 ml 48%ige Bromwasserstoffsäure eintropfen und erhitzt langsam. Sobald die Lösung im Kolben grün wird, läßt man 10 ml Bromwasserstoffsäure zutropfen (0,75—1 ml/min) und destilliert das Selen als Tetrabromid über. Zum Destillat gibt man 2,5 ml 90%ige Ameisensäure und etwa 3 g Harnstoff und erwärmt, um Brom zu vertreiben. Dann wird mit Sodalösung (500 g Soda/1 l) gegen Phenolphthalein neutralisiert. Nach Zusatz von 13 ml 18 n H_2SO_4 und 2 ml 6%iger Kaliumkobaltcyanidlösung kühlt man auf 20° ab, gibt 5 ml Stärkelösung (enthaltend 1 g KJ in 100 ml 0,1%iger Stärkelösung) zu und titriert mit 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung auf Rosa.

Die angegebenen Resultate sind recht gut. Größere Gehalte an As und Sb stören, jedoch sind die im Kupfer vorkommenden Gehalte belanglos.

W. Geilmann.

Zur photometrischen Tellurbestimmung in Babbittmetall übergießt man nach E. A. Golubcova[2] 2 g Probe in einem 150—200 ml-Kolben mit 40 ml 50%iger Citronensäure, erhitzt zum Sieden, gibt dann tropfenweise Salpetersäure (1,40) zum Auflösen des Metalles zu, dampft bis zur Sirupkonsistenz ein, fügt 5 ml Salzsäure (1,19) zu und kocht 5 min. Die abgekühlte Flüssigkeit wird zusammen mit dem Bleichloridniederschlag in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt, mit Wasser bis zur Marke verdünnt und gut vermischt. Man bringt 25 ml filtrierte Lösung in einen 50 ml-Meßkolben, gibt 20 ml Salzsäure (1 : 1) und 1 ml 1%ige Gelatinelösung zu und mischt gut durch. Danach werden 2 ml Zinn(II)-chloridlösung [200 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ in 1 Liter Salzsäure (1 : 3)] zugegeben. Eine nach 2 sec auftretende braune Färbung zeigt die Gegenwart von Tellur an. Die Lösung wird nach Verdünnen bis zur Marke in eine Küvette übergeführt und unter Verwendung des Lichtfilters S 53 photometriert. Die Auswertung der Bestimmung erfolgt an Hand einer Eichkurve. Bei einer Extinktion, größer als 0,75 oder kleiner als 0,15, muß die Einwaage verringert bzw. vergrößert werden. A. Trofimow.

Die qualitative und quantitative Analyse von Kupfer-Berylliumlegierungen bietet wegen der großen Verwandtschaft von Beryllium mit Magnesium und namentlich Aluminium einige Schwierigkeiten. M. Séguin und L. Gramme[3] geben

[1] Analytic. Chemistry **23**, 123 (1951). Battelle Memorial Institute, Columbus Ohio.

[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 623 (1950) [Russisch].

[3] Bull. Soc. Chim. France **1950**, 375.

eine ausführliche Zusammenstellung der vorhandenen Möglichkeiten von Berylliumbestimmungen, darunter Farbreaktionen, Fällungen als Hydroxyd, Phosphat und Oxinat, die im einzelnen im Original nachzulesen sind, und wählten daraus zwei befriedigende quantitative Trennungen aus.

1. Die Einwaage, die etwa 0,1 g BeO enthält, wird mit einer Mischung von 50 ml Salpetersäure und 10 ml Schwefelsäure behandelt. Cu und Pb werden elektrolytisch auf Pt-Elektrode abgeschieden. Man fällt dann die Hydroxyde mit einer Ammoniumchlorid-Ammoniakmischung bis zur Gelbfärbung von Methylrot aus; im Filtrat bleiben Mg, Ni, Zn, die nach bekannten Methoden bestimmt werden. Das Unlösliche wird mit Salzsäure gelöst, aus der mit Ammoniak eben neutralisierten Lösung werden Fe und Al bei 60° durch Zusatz von 30 ml einer 2%igen Oxinlösung in 2 n Essigsäure ausgefällt, wobei man gegen Ende der Fällung 25 ml 2 m Essigsäure-Ammoniumacetat-Pufferlösung zufügt. Nach 1 Std filtriert, wäscht und glüht man die Oxyde von Al und Fe. Im Filtrat davon wird Be durch Ammoniak gefällt, bis Methylorange gelb ist; man wägt als BeO. — 2. Bei der zweiten, etwas weniger streuenden Methode erfolgt die gleiche Anfangsbehandlung einschließlich der Oxinfällung. Der Oxinniederschlag wird in Salzsäure (1 : 1) gelöst und die Lösung mit 5 ml Schwefelsäure und einigen Tropfen konz. Salpetersäure versetzt. Man erwärmt, bis weiße Nebel entweichen, bringt mit Wasser wieder in Lösung und fällt Fe und Al mit Ammoniak. Das eingedampfte Filtrat vom Oxinniederschlag raucht man nach Zusatz von 5 ml Schwefelsäure und 20 ml Salpetersäure bis zur Nebelbildung ab, löst den Rückstand wieder mit Wasser und fällt Be mit Ammoniak.

Die Anwendung optischer oder elektrischer Methoden zur Analyse von Kupfer-Berylliumlegierungen wurde von M. Séguin und L. Gramme[1] in Ergänzung zu den oben behandelten rein chemischen Verfahren versucht. Trotz zahlreicher in der Abhandlung aufgeführter Möglichkeiten zur Einzelbestimmung von Beryllium treten bei Anwesenheit von Begleitstoffen Störungen auf; als einzige scheint nur die colorimetrische Auswertung der Blaufärbung mit Chinalizarin (1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon) brauchbar zu sein, muß aber noch genauer untersucht werden. H. Zellner.

Die elektrometrische Bestimmung des Magnesiums in Aluminiumlegierungen vermittels Natriumfluorids gründet W. Mannchen[2] auf die Reaktion

$$3\,NaF + MgCl_2 = Na[MgF_3] + 2\,NaCl. \qquad (1)$$

Die ganz schwach saure Lösung der Legierung wird zunächst durch Fällung mit Zinkoxyd und Filtration von Eisen, Kupfer, Aluminium und Titan befreit. Hierauf setzt man das Magnesiumsalz gemäß Gl. (1) durch überschüssiges Natriumfluorid in Gegenwart von Methylalkohol und Natriumchlorid um. Der Überschuß des Natriumfluorids wird potentiometrisch mit wäßriger oder methylalkoholischer Eisenchloridlösung zurücktitriert, wobei sich der Vorgang

$$6\,NaF + FeCl_3 = Na_3[FeF_6] + 3\,NaCl \qquad (2)$$

abspielt. Die Ergebnisse der Methode hängen vom p_H-Wert der zu titrierenden Lösung ab, und es ist notwendig, die Lösung vor der Titration mittels Methylorange auf den optimalen p_H-Bereich 3,9—4,2 einzustellen. Mangan über 4 mg und Zink über 10 mg verursachen zu hohe Magnesiumwerte. Man erreicht leicht eine relative Genauigkeit von etwa 1,9%, die für Zwecke der normalen Betriebsüberwachung genügt.

[1] Bull. Soc. Chim. France **1950**, 384.

[2] Metall (Berlin) **5**, 378 (1951).

Man arbeitet nach folgender Vorschrift: Die in Tab. 1 angegebene Menge der zu analysierenden Legierung wird in Form von Spänen in 40 ml 20%iger Natronlauge, zum Schluß unter Erwärmen, gelöst. Man verdünnt die Lösung auf 200 bis

Tabelle 1.

Prozentgehalt der Al-Legierung an Mg	Einwaage g	ml 0,5 m NaF-Lösung erforderlich
0,3—1,0	2	3,5
1,0—1,5	2	4,5
2,8—4,0	1	5,5
4,7—5,5	1	8,0
6,7—7,9	1	10,0
8,0—9,0	1	12,0

250 ml, filtriert, wäscht den Rückstand 2mal mit heißem Wasser und löst ihn mit möglichst wenig heißem, salzsäurehaltigem Wasser vom Filter in ein Becherglas. Nun versetzt man mit 3 Tropfen 3%iger Hydroperoxydlösung, kocht kurz, stumpft die überschüssige Säure mit einigen Tropfen 20%iger Natronlauge ab und versetzt sofort tropfenweise mit 0,5 n HCl bis zum Umschlag von Lackmus. In die klare Lösung gibt man einen Überschuß einer Aufschlämmung von Zinkoxyd in Wasser. Enthält die Probe mehr als 4 mg Mangan, so fügt man noch so viel Milliliter 0,1 n $KMnO_4$-Lösung hinzu, wie zur Fällung des größten Teiles von Mangan nötig ist. Es darf aber kein Überschuß zugegeben werden. Man kocht kurz auf, filtriert durch ein qualitatives Filter, wäscht 2mal mit heißem Wasser, versetzt das Filtrat sofort mit einigen Tropfen 0,5 n Salzsäure und füllt auf 100 ml auf. 50 ml hiervon pipettiert man in ein 400 ml-Becherglas, fügt 3 Tropfen Methylorange und tropfenweise 0,2 n Natronlauge bis zum Umschlag nach Gelb zu und neutralisiert mit 0,1 n Salzsäure eben auf Rot. Nun gibt man 50 ml Methylalkohol zu und sättigt die Lösung mit Natriumchlorid. Nach Zugabe einer entsprechenden Menge 0,5 m Natriumfluoridlösung (siehe Tab. 1) wartet man 1—2 min, fügt 1—2 Tropfen 1%iger Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung zu und titriert potentiometrisch mit einer Eisen(III)-chloridlösung, die 5 g Eisen im Liter enthält. Bei der Titration muß darauf geachtet werden, daß Eisenchloridlösung immer in gleichen Mengen (0,1 ml) zugegeben wird und nach jedem Zusatz unter Rühren die gleiche Zeit (etwa 1 min) vor Einstellung des Meßdrahtes gewartet wird. Zur Abkürzung der Titrationszeit läßt man vorteilhafterweise den Hauptanteil der Eisenchloridlösung hintereinander in schnellerer Tropfenfolge zufließen und titriert nach einer Wartezeit von einigen Minuten nur den Rest der Kurve mit dem Wendepunkt aus. R. Lang.

Zum Nachweis und zur Bestimmung kleiner Mengen Zirkonium in Platin benutzen N. A. Tananaev und R. F. Chovjakova[1] Na-Alizarinsulfonat. Die Empfindlichkeit der Reaktion wird durch Flotation des Zirkonalizarinkomplexes mit organischen Lösungsmitteln erhöht. — Zum Nachweis von Zirkonium werden 2—3 ml der Nitratlösung mit 1—2 Tropfen konz. Salzsäure und 1 Tropfen 0,2%iger wäßriger Na-Alizarinsulfonatlösung behandelt und mit 0,5 ml Chloroform geschüttelt. Die Chloroformtropfen werden hierbei mit einem rosa Film des Zirkonalizarinkomplexes bedeckt. Bei längerem Stehen sammelt sich der gefärbte Komplex an der Phasengrenze an. Zum Nachweis von Zirkoniumspuren in Platin wird die Nitratlösung mit einer Suspension von $CaCO_3$($MgCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$) geschüttelt, zum Sieden erhitzt und nach Abkühlen filtriert. Auf dem Filter wird ein

[1] Ž. obšč. Chim. **21**, 808 (1951) [Russisch].

Zirkonium enthaltender Niederschlag erhalten. Der Niederschlag wird in konz. Salzsäure gelöst, die Lösung bis zur Trübung mit Natronlauge versetzt und auf $p_H \approx 2$ angesäuert. Bei dieser Acidität geben Mg^{++} und Ca^{++} keine gefärbten Verbindungen mit Alizarin S, während in Gegenwart von Zirkonium die Lösung sich rosa färbt. Bei Konzentrationen niedriger als 10^{-5} g/ml ist es zweckmäßig, beim Nachweis von Zirkonium die Flotation des Zirkonalizarinlackes mit Chloroform anzuwenden. Die quantitative Bestimmung von Zirkonium erfolgt durch Vergleich der Färbungen der Standardlösungen mit der zu untersuchenden Lösung in 10 ml-Cylindern. Zur Erhaltung einer konstanten Konzentration von Alizarin S und der Acidität der Lösung wird mit einer Flüssigkeit gearbeitet, die auf 5 ml Wasser 1 Tropfen 0,04%iger wäßriger Lösung von Alizarin S und 2 Tropfen Salzsäure (3 : 1) enthält. Eine derartige Konzentration des Farbstoffes und der Acidität ($p_H \approx 2$) sichert das Auftreten der Zirkonalizarinlackfärbung noch bei $2{,}10^{-6}$ g Zirkonium in 1 ml. — Man löst 10 g Platin durch Erwärmen in Königswasser und dampft die Lösung 2mal mit Salzsäure ein. Der Rückstand wird in 200 ml Wasser gelöst und in ein 300—400 ml-Becherglas übergeführt. Man rührt die Lösung 1 Std mit einer $CaCO_3$-Suspension bei Zimmertemperatur, filtriert durch ein doppeltes Filter und wäscht mit heißem Wasser bis zur Entfernung von Platinspuren. Der Rückstand wird dann in heißer Salzsäure (3 : 1) gelöst und die Lösung nach der Einstellung der Acidität auf $p_H \approx 2$ colorimetriert. A. Trofimow.

Stahl, Eisen. *Die mikroskopische Bestimmungsmethode des Sauerstoffs in Stahl* nach G. Ziliani[1] setzt voraus, daß die Löslichkeit von molekularem Sauerstoff in bedeutenderen Mengen zu vernachlässigen ist. Die Bestimmung beschränkt sich auf die festen Einschlüsse, im wesentlichen auf FeO, MnO, $FeO \cdot SiO_2$, $2\,FeO \cdot SiO_2$, $MnO \cdot SiO_2$, SiO_2, Al_2O_3, $Al_2O_3 \cdot MnO$, $Al_2O_3 \cdot FeO$, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, $3\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$, $3\,SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 3(Fe \cdot Mn)O$, FeS, MnS und die gemischten schwefel- und sauerstoffhaltigen Einschlußverbindungen. Zur Bestimmung erforderlich ist die Ausmessung der Gesamtoberfläche der Einschlüsse, die genaue Bestimmung des Schwefelgehaltes der betreffenden Zone und die Ermittlung des spezifischen Gewichts. Bedeutet J_t den gesamten Flächeninhalt der Oxyd- und Sulfideinschlüsse, J_o den der Oxydeinschlüsse, J_s jenen der Sulfideinschlüsse, A die Fläche der Zone, S den Prozentgehalt an Schwefel in der zu prüfenden Zone, D_o das spezifische Gewicht der Oxydeinschlüsse, P_o das Molekulargewicht der Oxydeinschlüsse, n die Anzahl der Sauerstoffatome im Molekül, D_s das spezifische Gewicht der Sulfideinschlüsse, P_s deren Molekulargewicht, m die Anzahl der Schwefelatome im Molekül, so gilt

1) $$O_2\,\% = \frac{J_o \cdot D_o}{A \cdot 7{,}8} \cdot \frac{16 \cdot n}{P_o} \cdot 100;$$

2) $$S\,\% = \frac{J_s \cdot D_s}{A \cdot 7{,}8} \cdot \frac{32\,m}{P_s} \cdot 100;$$

3) $$J_o = J_t - J_s\text{, woraus folgt, daß}$$

4) $$J_s = \frac{S \cdot P_s \cdot 7{,}8 \cdot A}{100 \cdot 32 \cdot D_s}\text{; für } m = 1\text{, bzw.}$$

5) $$J_o = J_t \frac{S \cdot P_s \cdot 7{,}8 \cdot A}{100 \cdot 32 \cdot D_s}\text{. Es ergibt sich ferner, daß}$$

6) $$O_2\,\% = \left(J_t \frac{S \cdot P_s \cdot 7{,}8 \cdot A}{100 \cdot 32 \cdot D_s}\right) \frac{D_o}{7{,}8 \cdot A} \cdot \frac{16\,n}{P_o} \cdot 100 \text{ und umgeformt}$$

[1] Metallurg. ital. **42**, 225 (1950).

7) $$O_2\,\% = \frac{D_o \cdot n}{P_o}\left(\frac{205{,}2\,J_t}{A} - \frac{S \cdot P_s}{2\,D_s}\right).$$

Die Flächen der Einschlüsse des geschliffenen Stahls werden unter dem Mikroskop planimetriert. Die Werte für $\frac{D_o \cdot n}{P_o}$ und $\frac{P_s}{2\,D_s}$ errechnen sich aus den entsprechenden Angaben in Tabellenwerken[1]. Die Ergebnisse der Methode sind mit den O_2-Werten der Stahl-Standard-Muster nach den Angaben des Bureau of Standards[2] in befriedigender Übereinstimmung. H. Freytag.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Phosphor in Metallen und Legierungen führen J. Kinnunen und B. Wennerstrand[3] die beim Lösen der Proben gebildete Phosphorsäure in Molybdän-Vanadin-Phosphorsäure über, die mit einer Äther-Butanol-Mischung extrahiert wird. Die Lichtabsorption des Extraktes wird gemessen. 2 g Probematerial (Kupfer, Messing oder Stahl) löst man in möglichst wenig Salpetersäure (D 1,2). In Gegenwart von Zinn löst man in einer Mischung, die im Liter 320 ml konz. Salpetersäure und 120 ml konz. Salzsäure, Rest Wasser enthält. Man neutralisiert die Probelösung mit Ammoniak, fügt 10 ml Salpetersäure (D 1,2) und 3 ml 2%iger $KMnO_4$-Lösung zu, entfernt den Permanganatüberschuß durch tropfenweise Zugabe von 3%igem H_2O_2 und versetzt mit 10 ml 0,25%iger Ammoniumvanadatlösung, die je Liter mit 20 ml Salpetersäure (D 1,2) angesäuert wurde. Nun kocht man die Lösung, bis die ursprüngliche Farbe wiedergekehrt ist. Nach Abkühlung fügt man 10 ml 10%iger Ammoniummolybdatlösung zu und schüttelt die Lösung 2 mal mit je 25 ml einer Äther-Butanol-Mischung (10:1) aus. Die vereinigten Extrakte wäscht man durch Schütteln mit 25 ml Salpetersäure (1 : 10), trennt diese ab und ergänzt das Extraktvolumen mit der Äther-Butanol-Mischung auf 50 ml. Schließlich mißt man die Lichtdurchlässigkeit des Extraktes unter Verwendung eines Blaufilters gegen eine Blindprobe aus den Reagenzien. Sechs Beleganalysen zeigen bei Phosphorgehalten zwischen 0,05 und 0,001% relative Fehler zwischen +60 und −10%. R. Lang.

Die Phosphorbestimmung in titanhaltigen Stählen und Legierungen führen E. F. Penkova, A. M. Dmitrieva und P. Ja. Jakovlev[4] nach folgender Vorschrift durch: Man löst 1 g Legierung in einem Gemisch von 20 ml Salpetersäure (1,40) und 30 ml Salzsäure (1,19). Die Lösung wird mit Alkali bis zur Entstehung von leichtlöslichen Hydraten neutralisiert und dann mit 200 ml siedender 25%iger Lauge in einen 500 ml-Meßkolben übergeführt, mit dem Hydroxydniederschlag 3—5 min gekocht und mit Wasser bis zur Marke verdünnt. Man schüttelt gut durch und filtriert genau 250 ml Lösung ab. Das Filtrat wird in einen 500 ml konischen Kolben übergeführt, neutralisiert und mit Salpetersäure angesäuert. Nun fügt man 25 ml 5%ige Eisenchloridlösung zu und fällt Eisenphosphat + Eisenhydroxyd mit Ammoniak. Der Niederschlag wird filtriert, auf dem Filter mit heißem ammoniakalischen Wasser gewaschen und in 50 ml heißer Salpetersäure (1 : 2) gelöst. Die erhaltene Lösung wird mit 15 ml 7,5%iger Ammoniumpersulfatlösung versetzt, gekocht, abgekühlt, in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt und Phosphor colorimetrisch nach der Methode von N. D. Ivanova und S. I. Malov[5]

---

[1] Landolt-Börnstein, Roth-Scheel: „Physikalisch-chemische Tabellen". Berlin: Springer 1938. — Hansen, M.: „Der Aufbau der Zweistofflegiermengen". Berlin: Springer 1936.

[2] J. Res. Nat. Bur. of Standards **18**, 529 (1937).

[3] Chem. Analyst. **40**, 33 (1951). Metallwerke Outokumpu Oy, Pori, Finnland.

[4] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 744 (1950) [Russisch].

[5] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **12**, 246 (1946); vgl. diese Z. **129**, 439 (1949).

bestimmt. — Zur Bestimmung von Phosphor in TiO_2 wird eine Probe mit Na_2O_2 5—10 min bei 600—700° in einem Eisentiegel geschmolzen. Man nimmt die Schmelze mit Wasser auf, trennt Metatitansäure zusammen mit Eisenhydroxyd und bestimmt im Filtrat Phosphor wie bei der Analyse von Stählen und Legierungen.

Eine s anlcse Methode der quantitativen Bestimmung von Kupfer in Kohlenstoffstahl beschreiben N.V.Tananaev und M. J. Dubova[1]. Die Methode beruht auf der Bildung einer Rosafärbung bei der Reaktion von 2wertigem Kupfer mit Kaliumferrocyanid in essigsaurer Lösung. Die Methode gibt gut übereinstimmende Resultate mit dem jodometrischen und elektrolytischen Verfahren. — Man bohrt in die Metalloberfläche mit einem 10—18 mm-Bohrer ein 5 mm tiefes Loch. In diese Vertiefung werden 2 Tropfen eines Gemisches von gleichen Volumteilen Salzsäure (1,19) und Salpetersäure (1,40) gegeben. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung mit einer Capillare in ein Reagensglas übergeführt. Man gibt dann in die Bohrung 2—3 Tropfen 2 n Schwefelsäure und überführt die Lösung in das gleiche Reagensglas. Das Auswaschen mit Schwefelsäure wird 3—4mal durchgeführt, danach wird 2mal mit je 2—3 Tropfen Wasser gespült. Der Reagensglasinhalt wird mit 3 bis 5 Tropfen 3%igem Wasserstoffperoxyd 2—3 min gekocht und bei Anwesenheit von Carbiden filtriert. Das Filtrat wird mit Wasser auf 5 ml verdünnt. Man versetzt mit 1—1,5 g Natriumpyrophosphat, erwärmt leicht und gibt 1 Tropfen 10%ige Kaliumferrocyanidlösung, danach 1 g Ammoniumchlorid und schließlich 15 Tropfen 80%ige Essigsäure zu. Es entsteht eine Rosafärbung, deren Intensität mit Standardlösungen verglichen wird. Zur Herstellung der Vergleichsskala werden gleiche Volumenteile 2%ige Gelatinelösung und 4%ige Stärkelösung vermischt. Das Gemisch wird 30 min gekocht und in Reagensgläser in Mengen von 7—8 ml ausgegossen. Man gibt aus einer Mikrobürette in jedes Glas eine gesättigte Kobaltnitratlösung in Mengen zu, die der Färbung des im Stahl enthaltenen Kupfers von 0,2—0,7% entsprechen. Das Gemisch wird auf 10 ml verdünnt, zur Konservierung mit 1—2 Tropfen Chloroform versetzt, gut vermischt und verschlossen. Die Lösungen sind 1 Monat haltbar. Der Farbunterschied zwischen 2 Skalengläsern entspricht 0,05% Kupfer. — Die Genauigkeit beträgt 0,025% Kupfer. Die Skala wird mit gleichartig behandelten Stahlproben von bekanntem Kupfergehalt überprüft.

Das von V. N. Podčajnova[2] ausführlich beschriebene Verfahren der Kupferbestimmung in Gußeisen und Stahl stimmt im wesentlichen mit der vorstehenden Methode überein.

Zur colorimetrischen Bestimmung geringer Aluminiummengen in Stählen, metallischem Chrom und Kobalt verwenden F. M. Šemjakin und S. I. Barskaja[3] den Farbstoff „Diaminreinblau FFG". Dieser Farbstoff gibt eine deutliche Farbreaktion mit Aluminium auch in Gegenwart von Mg, Mn, Cu, Zn, Ni und Fe. Bei Zugabe von aluminiumhaltiger Lösung zu der Farbstofflösung ändert sich der Fabton von Blau nach Violett. Das optimale Gebiet der Aluminiumkonzentration liegt zwischen $1{,}2 \cdot 10^{-6}$ bis $4{,}8 \cdot 10^{-6}$ g in 1 ml Lösung. Man löst 1 g Metall in 50 ml Schwefelsäure (1 : 5), gibt dann Salpetersäure zu, vertreibt die Stickoxyde durch Kochen, verdünnt mit heißem Wasser auf 50 ml, trennt die Kieselsäure und verdünnt das Filtrat auf 200 ml. Die abgekühlte Lösung wird mit Ammoniak neutralisiert, nach Zugabe von 5 ml Schwefelsäure (1 : 1) mit einer Quecksilberkathode elektrolysiert, dann die Lösung auf 50—60 ml eingeengt, in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt und bis zur Marke verdünnt. Man colorimetriert in 20 cm hohen Reagensgläsern mit einem inneren Durchmesser von 1 cm, wobei in einzelne

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 231 (1950) [Russisch].

[2] Ž. anal. Chim. **6**, 191 (1951). Uralisches polytechnisches Institut, Swerdlowsk.

[3] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 278 (1950) [Russisch].

Reagensgläser 1 ml 0,02%ige Farbstofflösung, 2 ml 0,01 n Schwefelsäurelösung und 0—7 ml Aluminiumlösung bzw. 7—0 ml Wasser gegeben werden. A. Trofimow.

Um kleine Chrommengen in Stahl- und Gußeisensorten zu bestimmen, verbesserte A. Gottlieb[1] die bekannte Bestimmungsweise mit Diphenylcarbazid durch Anpassung an die photometrische Analyse von Chromspuren in Gläsern und Silicaten[2].—0,1 bis 0,2 g Einwaage schließt man mit verdünnter Salpetersäure, 70%iger Perchlorsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, einigen Tropfen Flußsäure einzeln oder gemischt auf; Chlor-Ionen sind unzweckmäßig und müssen entfernt werden. Man verdünnt entsprechend dem Chromgehalt und bringt 10—25 ml der Lösung mit 5—30 μg Chrom in einen 100 ml-Meßkolben. Die Eisenkonzentration muß bei allen Proben auf derselben Höhe gehalten werden, so daß Probematerial und zugesetzte Eisen(III)-lösung zusammen etwa 5 mg/100 ml ausmachen. So können Stahlsorten von etwa 0,03% Cr aufwärts untersucht werden. Bei geringeren Chromgehalten muß die Eichkurve für eine größere Eisenkonzentration der Lösung ermittelt werden. Bei Ansprüchen auf besondere Genauigkeit der Chrombestimmung soll der Gehalt an Eisen-Ion aber nicht größer als 20 mg/100 ml sein. Die unterste Grenze der Chrombestimmung beträgt dann etwa 0,01%, bei größerer Fehlergrenze etwa 0,005% Chrom. Man versetzt obige Lösung mit 5 ml 2%iger Silbernitratlösung, 4 ml Phosphorsäure (1 : 2) und 0,5—1 g Ammoniumpersulfat und kocht 3 min. Zur Zerstörung von Permanganat setzt man zu der noch kochenden Probe eine Spur Natriumazid unter kräftigem Umschütteln zu und verfährt weiter wie bei der Untersuchung von Gläsern[2]. Die Eichkurve wurde aus abgestuften Lösungen von Kaliumbichromat (Titersubstanz) gewonnen, die alle gleich angesäuert, mit 1 ml Ammoniumeisen(III)-sulfatlösung (5 g Fe(III)/l) versetzt, mit Ammoniumpersulfat und Silbernitrat oxydiert und deren Extinktionswerte graphisch aufgetragen wurden. Die ohne Abtrennung des Eisens durchgeführte Chrombestimmung ist allgemein für Stahlsorten anwendbar, ausgenommen, wenn ein Vanadingehalt größer als der von Chrom vorliegt. H. Zellner.

Bei der spektrochemischen Chrombestimmung in Carbidfällungen nach I. M. Veselovskaja und V. G. Korickaja[3] werden die zu untersuchenden pulverförmigen Proben vor der Einführung in die Funkenstrecke brikettiert. Man vermischt die Probe der Carbidfällung mit einer bestimmten Menge Bindemittel (3 : 97) und preßt das Gemisch in Matrizen von 7 mm Durchmesser unter einem Druck von 3,5 t/cm^2 zu Briketts. Die Höhe der Briketts beträgt 6 mm. Als Bindemittel dient feindispergiertes Kupfer. Bei der Herstellung eines Briketts werden benötigt 1 g Gemisch, d. h. 30 mg Carbidniederschlag. Das Gemisch wird 5 min in einem Mörser sorgfältig verrieben. Als Lichtquelle dient ein kondensierter Funken mit einer 2,5 mm langen Arbeitsstrecke. Die Hilfselektrode besteht aus einem 5 mm starken, konisch zugespitztem Kohlestab. Die Befunkungsdauer beträgt 5 min. Die Messung der Schwärzungsintensität der analytischen Linien erfolgt mit einem Mikrophotometer. Für die Analyse wurden die Linien Cr 2830,47 und Cu 2824,37 verwendet. Die Eichkurve wird nach diesen Linien konstruiert.

Bei der Bestimmung von Mangan in Stählen und Gußeisen führt A. R. Bolejn[4] die Permanganat-Titration statt mit arseniger Säure mit Natriumthiosulfatlösung

---

[1] Mikrochem. (Wien) **38**, 142 (1951). Inst. f. anorg.-chem. Technologie u. analyt. Chemie d. Technischen Hochschule Graz.

[2] Gottlieb A. und F. Hecht: Mikrochemie (Wien) **35**, 523 (1950); vgl. diese **Z. 135**, 77 (1952).

[3] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 632 (1950) [Russisch].

[4] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 232 (1950) [Russisch].

durch. Gleichzeitig wird die Menge des als Katalysator verwendeten Silbernitrats beträchtlich herabgesetzt. — Man löst 0,1 g Gußeisen oder 0,2 g Stahl durch mäßiges Erwärmen in 15 ml Schwefelsäure (1 : 6) unter Zusatz von 1 ml 10%iger Lösung von Na- oder K-phosphat. Die Lösung wird dann mit 5—7 Tropfen Salpetersäure (1,18—1,20) nahe Siedetemperatur oxydiert. Man kocht anschließend bis zur Bildung von Stickoxyden, filtriert durch Watte, wäscht mit heißem Wasser bis zu einer Filtratmenge von 75—100 ml. Nach Zugabe von 5 ml 0,0085%iger Silbernitratlösung wird 1 min gekocht und in die siedende Lösung vorsichtig 10 ml 8%ige Ammoniumpersulfatlösung eingetragen. Man erwärmt weitere 2 min, wobei das Persulfat zersetzt wird. Nach Abkühlen wird mit Natriumthiosulfatlösung titriert. Das Thiosulfat soll dabei zu Sulfat oxydiert werden. Das Silber kann durch Fällung als Chlorid regeneriert werden.

Die volumetrische Methode der Nickelbestimmung in Stahl und Erzen von V. S. Syrokomskij und S. M. Gubel'bank[1] beruht auf der Oxydation des organischen Teiles des Dimethylglyoxim-Ni-Niederschlages mit Vanadinsäure, wobei 1 Grammolekül Dimethylglyoxim 4 Grammolekülen Vanadat entspricht. — *Bestimmung von Nickel in reinen Nickelsalzlösungen.* Man fällt Nickel mit Dimethylglyoxim, löst den Niederschlag in H_2SO_4 (1 : 4), versetzt die Lösung mit bestimmter Menge 0,02 n Vanadatlösung und titriert den Vanadatüberschuß mit 0,01 n Eisen(II)-sulfatlösung. — *Bestimmung von Nickel in Stahl und Erzen.* Man löst 0,1—0,5 g Stahl in 30 ml HCl (1 : 1) durch Erwärmen, fügt 3—5 ml konz. HNO_3 zur Oxydation von Eisen und Carbiden zu und dampft die Lösung bis zur völligen Entfernung von Stickoxyden ein. Der trockene Rückstand wird mit 20—25 ml konz. HCl benetzt und erneut eingedampft. Der Rückstand wird dann mit 50 ml verdünnter Salzsäure gekocht und die Lösung in einen Meßkolben filtriert. Man verdünnt einen aliquoten Teil der Lösung mit 5—100 ml Wasser, versetzt mit 10—15 ml 20%iger Weinsäurelösung, neutralisiert mit Ammoniak, erwärmt auf 60—70° und fügt soviel 1%ige alkoholische Dimethylglyoximlösung zu, daß ihr Volumen 10—15% von der Gesamtlösung beträgt. Der gebildete Niederschlag wird filtriert, mit warmen Wasser gewaschen und umgefällt. Zu diesem Zweck wird der Niederschlag auf dem Filter mit geringer Menge heißer Salzsäure (1 : 4) gelöst, die Lösung auf 40—50 ml verdünnt, mit 2—3 ml 20%iger Weinsäurelösung versetzt, mit Ammoniak neutralisiert, auf 60—70° erwärmt und mit 2—3 ml 1%iger Dimethylglyoximlösung gefällt. Es wird ein sehr reiner, gut koagulierender Niederschlag erhalten, der nach dem Filtrieren mit warmem Wasser gewaschen wird. Man löst den Niederschlag auf dem Filter mit 25—30 ml heißer H_2SO_4 (1 : 4), versetzt die Lösung mit bestimmter Menge 0,02 n Vanadatlösung und erwärmt bis zum Sieden. Man fügt nach dem Abkühlen 2—3 Tropfen Phenylanthranilsäure zu und titriert mit 0,02 n Eisen(II)-sulfatlösung bis zur Grünfärbung. Man nimmt zur Ni-Bestimmung soviel Lösung, daß der erhaltene Ni-Dimethylglyoximniederschlag nicht mehr als 30—40 ml Vanadatlösung verbraucht. Unter diesen Bedingungen ist der Fehler sehr klein, insbesondere bei Bestimmung von kleinen Mengen Nickel (0,02—10%) in *Stauben der kupferverarbeitenden Industrie.* Man nimmt in diesem Fall zur Bestimmung 3 g Staub. Die vorgeschlagene volumetrische Methode gibt gut übereinstimmende Resultate mit der gewichtsanalytischen Methode und kann ohne vorhergehende vollständige Trennung der Kieselsäure angewandt werden.

Zur Schnellbestimmung einiger Metalle in Überzügen auf Eisen verwenden A. I. Kogan und E. S. Nikitina[2] eine 40%ige Quecksilbernitratlösung. Man löst

[1] Ž. anal. Chim. **6**, 207 (1951) [Russisch].

[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 672 (1950) [Russisch].

40 g Quecksilbernitrat in 60 ml Wasser, gibt zu der trüben Lösung 5—10 g gelbes Quecksilberoxyd zu, schüttelt gut durch und läßt über Nacht stehen. Die erhaltene klare Lösung dient zum Ablösen von Zink, Zinn, Blei, Kupfer und ihren Legierungen von der Oberfläche des Eisens; hierbei wird reines Eisen nicht angegriffen. Zur quantitativen Bestimmung dieser Metalle in Überzügen werden kreisförmige Proben von 30 mm Durchmesser des zu untersuchenden Bleches 15 min in 10—15 ml Reagenslösung getaucht. Man bestimmt danach in der Lösung das gesuchte Metall. Bei geringen Buntmetallmengen auf der Eisenoberfläche genügt *eine* Behandlung, bei größeren Mengen müssen 2—3 Tauchbehandlungen vorgenommen werden. Man erkennt die vollständige Auflösung des Buntmetalles an der Gewichtskonstanz der Blechprobe oder an Bildung eines gelben kristallinen Niederschlages des basischen Quecksilberoxydsalzes oder eines schwarzen pulverförmigen Niederschlages von metallischem Hg auf der Oberfläche der Probe bei erneutem Eintauchen in die Reagenslösung. A. Trofimow.

Die Bestimmung von Wismut in Wolframerzen wird von C. L. Sollenberger und J. Smith[1] in Anlehnung an das Verfahren von R. C. Sproull und A. O. Gettler[2] durch Farbmessung der gelben Jodowismutatlösung durchgeführt. Das Beersche Gesetz ist bis zu Gehalten von 2 mg Bi in 100 ml Lösung erfüllt.

Man behandelt 1 g gepulvertes Erz mit 20 ml Salpetersäure (1:1) 1½—2 Std lang bei geringer Wärme bis die Rauchbildung aufhört. Über 1% Bi enthaltende Proben oder Oxyverbindungen von Wismut müssen mit mehr Säure und länger behandelt werden; die Anwendung von Brom, Salzsäure und Schwefelsäure ist im allgemeinen nicht nötig. Das als Nitrat in Lösung gegangene Wismut filtriert man in einen 100 ml-Meßkolben, aus dem man 10 ml oder bei Bi-Gehalten über 0,5% einen weiter verdünnten Anteil in einen 50 ml-Meßkolben abpipettiert, mit 7 ml frischbereiteter Natriumsulfitlösung, die auf 200 ml wäßriger Lösung 1 g Sulfit und 0,8 ml konzentrierte Schwefelsäure enthält sowie mit 8 ml Kaliumjodidlösung (17 g/Liter) versetzt und mit Wasser zur Marke auffüllt. Nach gutem Durchmischen mißt man im Elektrophotometer die Lichtabsorption der gelben Jodowismutatlösung bei 425 mμ mit Filter 425 [illegible] und vergleicht gegen eine Eichkurve aus bekannten Wismutlösungen von ähnlichem Gehalt. — Das Absorptionsmaximum der gelben Lösungen liegt bei 460 mμ, doch geben auch die Messungen bei 425 mμ befriedigende Werte. H. Zellner.

Bei der Wolframbestimmung in Wolframerzen nach den Schiedsverfahren[3] als Quecksilber(I)-wolframat erhält man nach Nelly Konopik[4] einen Niederschlag von der richtigen mausgrauen Farbe, wenn man die durch das Fällungsreagens in die Lösung eingebrachte Säure nach der Fällung sorgfältig mit verdünntem Ammoniak neutralisiert. Das Filter mit dem Quecksilber(I)-wolframat-Niederschlag wird am besten über freier fächelnder Flamme bis zum Aufhören der Rauchentwicklung verascht. Bei dem vorgeschriebenen Veraschen im oberen Teil eines elektrischen Tiegelofens treten sehr leicht Verluste durch Verstäuben des Niederschlages ein. Der Niederschlag soll schließlich bei etwa 750° C geglüht werden. Über 800° C ergeben sich bereits merkliche Gewichtsabnahmen durch Verdampfen. Zur Reinigung der Rohwolframsäure schließt man mit Natriumcarbonat ohne Zusatz von K_2CO_3 auf, läßt die Lösung des Schmelzkuchens zur Abscheidung unlöslicher Teile längere Zeit auf dem Wasserbade stehen, filtriert, säuert das Filtrat mit Weinsäure an, sättigt

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1490 (1951). Research Laboratories, Allis-Chalmers Manufacturing Co., Milwaukee, Wis.

[2] Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **13**, 462 (1941).

[3] Analyse der Metalle, Bd. I. Schiedsverfahren, 2. Aufl., S. 401, Berlin 1949.

[4] Österr. Chemiker-Ztg. **52**, 196 (1951). I. Chem. Laborat. der Universität Wien.

mit H_2S und filtriert das eventuell abgeschiedene Molybdänsulfid nach dem Absitzen auf dem Wasserbade. A. Kurtenacker.

Die colorimetrische Schnellmethode zur Bestimmung geringer Vanadinmengen in Eisenerzen nach N. S. Tkačenko und R. M. Petrunina[1] ist eine Abänderung der Methode von S. M. Weisberg und A. P. Dawydow[2]. Man schmelzt 0,2 g Erz mit 1,5 g Natriumperoxyd im Eisentiegel, zieht die Schmelze mit wenig Wasser aus, versetzt die Lösung mit 10 ml Schwefelsäure (1:1) und 1,5 ml Salzsäure (3:7) und erwärmt. Nach Aufhellung der Lösung wird 1 ml Salpetersäure (1:1) zugegeben und gekocht. Das Flüssigkeitsvolumen muß 30—35 ml betragen. Man kühlt ab, gibt 5 ml Phosphorsäure (1,7), 9 ml 5%ige Natriumwolframatlösung zu, erwärmt auf 92—95° und kühlt erneut ab. Nun wird 1 ml frisch zubereitete 0,1%ige Zinn(II)-chloridlösung zugegeben, die Lösung im Meßkolben auf 50 ml verdünnt und in einer Küvette bei Schichtstärke von 30—40 mm unter Verwendung eines gelbgrünen Lichtfilters colorimetriert. Die Bestimmung dauert 15 min gegenüber 40 min nach der ursprünglichen Methode bei gleichbleibender Genauigkeit ($\pm$ 01 bis $\pm$ 0,02% V_2O_5 bei einem Gehalt bis zu 5%). A. Trofimow.

Zur Bestimmung von Molybdän in Böden und Gesteinen beschreibt F. N. Ward[3] eine einfache und schnelle Methode, die vornehmlich für Feldversuche bei geochemischen Untersuchungen geeignet ist. Man schmelzt 0,1 g der fein gemahlenen Probe mit 0,5 g einer Mischung von gleichen Teilen Natriumcarbonat und Kaliumnitrat in einem Borsilicatglas (16 × 150 mm), läßt nach etwa 4—5 min abkühlen und erkennt an der weißen oder hellgrauen Farbe der Masse, daß praktisch alle organische Substanz zerstört worden ist. Nach Zugabe von 4 ml Wasser stellt man das Glas für 3—5 min in ein kochendes Wasserbad und saugt die Lösung dann durch eine Glasfritte. Das Glas läßt sich für weitere Versuche nicht mehr verwenden, da es durch die Schmelze angegriffen worden ist. Zur Bestimmung wird ein aliquoter Teil, gewöhnlich 1 ml, in ein Borsilicatglas mit einer Marke bei 5 ml eingefüllt. Nach Zugabe eines Tropfens Phenolphthalein-Lösung neutralisiert man genau mit n Salzsäure, gibt etwa 0,2 g Natriumtartrat hinzu und füllt bis zur Marke mit dest. Wasser auf. Um CO_2 aus der Lösung zu entfernen, wird die Lösung mit 0,5 ml konz. Salzsäure kräftig geschüttelt. Dann gibt man unter Schütteln 0,3 ml einer 5%igen Kaliumrhodanidlösung und 0,5 ml Zinn(II)-chloridreagens (10 g $SnCl_2 . 2 H_2O$ in 100 ml 2 n Salzsäure) zu, läßt eine halbe bis eine ganze Minute stehen, fügt 0,3 ml Isopropyläther zu, schüttelt kräftig und vergleicht nach 10 min die Farbintensität der bernsteinfarbenen organischen Schicht gegen einen weißen Hintergrund mit Molybdän-Standardlösungen, die mit den gleichen Mengen Reagenzien versetzt und bis auf den Aufschluß gleichartig behandelt wurden wie die Analysenlösungen.

Zur Herstellung der Standard-Molybdänlösung löst man 0,075 g reines MoO_3 in verdünnter Natronlauge, verdünnt mit Wasser, macht mit Salzsäure gerade sauer und füllt auf 500 ml auf. Diese Stammlösung ist für die Farbvergleiche unmittelbar vor Gebrauch im Verhältnis 1:100 zu verdünnen. Sie enthält dann 0,0001% Mo.

Isopropyläther, frei von Peroxyden, wird am Tage des Gebrauchs mit einer Mischung von gleichen Teilen Zinn(II)-chlorid und Kaliumrhodanid gesättigt.

Die Methode läßt sich für Molybdänmengen von 0,1—3,2 mg pro 100 g anwenden. Die obere Grenze kann eventuell durch Anwendung größerer Mengen Isopropyläther erweitert werden. Fremdstoffe in nicht zu großer Menge haben keinerlei Einfluß auf die Bestimmung. Die Fehler liegen innerhalb der für Feldversuche zu-

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 357 (1950) [Russisch].

[2] Zavodskaja Laborat. **11**, 4 (1945).

[3] Analytic. Chemistry **23**, 788 (1951). U. S. Geological Survey, Washington 25, D. C.

lässigen Grenze. Ein Laborant mit ein wenig Übung kann 30 oder mehr Bestimmungen an einem Tage ausführen. W. Grütz.

Zur colorimetrischen Schnellbestimmung von Nickel in Kopal geben I. I. Kalinič̆enko und O. P. Rudakova[1] 2 Ausführungsarten an: 1. Man verascht 3 g Kopal, behandelt die Asche mit einigen Tropfen Salzsäure (1:1), gibt dann 2—3 Tropfen konz. Salpetersäure zu, filtiert durch ein 3—4 cm-Filter in einen 10 ml-Meßcylinder, wäscht den Rückstand 2—3mal mit heißem Wasser und verdünnt nach dem Abkühlen mit Wasser auf 10 ml. 1—3 ml dieser Lösung werden in einen anderen gleichgroßen Cylinder gebracht. Man gibt 4—8 Tropfen gesättigte Seignettesalzlösung und 0,3—0,5 ml Bromwasser zu. Danach wird die Lösung mit 0,5%iger Dimethylglyoximlösung in 4%iger Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Die entstandene Färbung wird mit Standardlösungen verglichen. Die Bestimmungsdauer beträgt 80 min. — 2. Man löst 3 g fein zerkleinertes Kopal in 15—20 ml Benzol, gibt etwas wasserfreies Na_2HPO_4 zu, mischt gut durch und filtriert durch ein trockenes Filter. Das Filter wird mit dem Rückstand verascht und die Asche wie unter 1 weiter bearbeitet. Bestimmungsdauer 50—55 min. In beiden Fällen werden gut übereinstimmende Resultate mit der gewichtsanalytischen Methode erhalten. A. Trofimow.

Dimethylanilin, ein Zwischenprodukt bei der Herstellung von Ext. D & C Blue Nr. 1 und Nr. 2, kommt in diesen Farbstoffen als Verunreinigung vor. Die Bestimmung dieser Base gelingt nach K. S. Heine jr[2] durch ihre Abtrennung mittels Wasserdampfdestillation aus einer natriumcarbonat-alkalischen Lösung und UV-Spektrophotometrie der erhaltenen Lösung. Lösungen von Dimethylanilin in Ammoniak (1 : 100) gehorchen bei 245 mμ dem Beerschen Gesetz zwischen 5,0 und 20,0 mg/l Dimethylanilin.

In einen 500 ml-Rundkolben gibt man einige Siedesteine, 0,50 g der Farbstoffe, etwa 250 ml Wasser und 2 g Natriumcarbonat. Den Kolben verbindet man mit zwei Dampffängern hintereinander und einem Kühler. Man destilliert mit einer Geschwindigkeit von etwa 2 Tropfen je Sekunde und sammelt das Destillat in einem 100 ml-Meßkolben, der 1 ml konzentriertes Ammoniak enthält. Die Destillatmenge von nahezu 100 ml wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Standardlösung wird durch Lösen von 20 mg Dimethylanilin in 100 ml 95 Vol%igem Äthanol, von welcher Lösung 10 ml nach Zusatz von 1 ml konzentriertem Ammoniak und Ergänzung auf 100 ml mit Wasser verdünnt werden, hergestellt. Man mißt die Absorption der Prüf- und Standardlösung bei 245 mμ. Im Farbstoff Nr. 1 lassen sich nach obiger Methode im Mittel 93% des vorhandenen Dimethylanilins ermitteln. H. Freytag.

Azofarbstoffe identifizieren J. H. Jones und L. S. Harrow[3] durch spektrophotometrische Untersuchung der bei deren Reduktion entstehenden Amine. Hierzu sind nur wenige Milligramm Farbstoff erforderlich. Wasserlösliche Farbstoffe löst man in möglichst wenig Wasser, erhitzt auf dem Dampfbad und reduziert mit Portionen von 1 mg Natriumhydrosulfit ($Na_2S_2O_4$). Öllösliche Farbstoffe löst man in heißem Alkohol, versetzt mit 2 ml 10%iger Natronlauge, reduziert in CO_2-Atmosphäre mit Titantrichloridlösung und stabilisiert mit 2 mg $Na_2S_2O_4$. Entstehen bei der Reduktion flüchtige Amine, dann destilliert man sie mit Wasserdampf in

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 358 (1950) [Russisch].

[2] J. Assoc. Off. Agricult. Chemists **34**, 799 (1951). Division of Cosmetics, Food and Drug Administration, Federal Security Agency, Washington 25, D. C.

[3] J. Assoc. Off. Agricult. Chemists **34**, 831 (1951). Division of Cosmetics, Food and Drug Administration, Federal Security Agency, Washington 25, D. C.

eine Vorlage mit verdünnter Salzsäure über, macht in einem Scheidetrichter alkalisch, extrahiert das freigesetzte Amin 2mal mit 40 ml Äther, wäscht den Extrakt mit Wasser, extrahiert daraus mit verdünnter Salzsäure das Amin und mißt die UV-Absorption der salzsauren Lösung zwischen 200 und 350 mμ. Hierauf macht man mit Natronlauge etwa 0,1 n alkalisch und wiederholt die Messung. Da saure und alkalische Lösungen teils gegeneinander verschobene, teils merklich anders verlaufende Absorptionskurven ergeben, ist hierdurch die Identifizierung mit bekannten Aminen erleichtert. Bei nichtflüchtigen Aminen verzichtet man auf die Wasserdampfdestillation und verfährt im übrigen wie oben. F. Neumann.

---

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Literatur. Lothar Hallmann: *Bakteriologie und Serologie.* Ausgewählte Untersuchungsmethoden für das bakteriologische und serologische Laboratorium. XI, 644 Seiten mit 374 teils mehrfarbigen Abbildungen. Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1950. Preis, abwaschbares Ganzleinen, DM 29,70.

Nach einleitenden Ausführungen über die Systematik und die morphologischen und biologischen Merkmale der Bakterien sowie über die normale bakterielle Besiedlung der einzelnen Teile und Bestandteile des menschlichen Körpers wird anschließend kurz die allgemeine Untersuchung auf Entzündungs- und Eitererreger besprochen. Dann folgt auf fast 350 Seiten eine ausführliche Darstellung der bakteriologischen Untersuchung. Der Abschnitt ist eingeteilt in die Untersuchung der grampositiven und -negativen Kokken, der gramnegativen sporenlosen aeroben und anaeroben Stäbchen, der grampositiven sporenlosen anaeroben Stäbchen, der grampositiven aeroben und anaeroben Sporenbazillen, der Schraubenbakterien und Rikettsien. Daran schließt sich die Besprechung der Virus-Krankheiten, der Pilze und Pilzkrankheiten sowie der Protozoen. Der serologische Teil umfaßt etwa 100 Seiten, in dem vor allem die Agglutinationsproben zur Prüfung von Bakterienstämmen und zum Nachweis von Serumagglutininen erörtert werden. Dann folgt ein Abschnitt über allgemeine Laboratoriumsarbeiten, der neben Angaben über Sterilisation, Desinfektion, Kulturverfahren usw. vor allem Angaben über bakteriologische Trinkwasser-, Milch- und Lebensmitteluntersuchung enthält. Im Anhang sind Angaben über die Entnahme und Einsendung von Untersuchungsmaterial, über Farbstoffe, Färbemethoden, Reagenzien enthalten. Ferner werden Vorschriften zur Unfallverhütung sowie gesetzliche Bestimmungen für bakteriologisch-serologische Laboratorien wiedergegeben.

Vor allem werden Verfahren mitgeteilt, die der Verfasser in seiner Tätigkeit als bewährt befunden hat. Das ist sicherlich ein großer Vorteil, doch fehlen daher gelegentlich Hinweise, die mancher Leser erwarten wird. Die Ausstattung ist gut, doch müßte die Einteilung drucktechnisch besser herausgearbeitet werden (vgl. Überschrift „Grampositive Kokken“ auf Seite 31 mit „Gramnegative Kokken“ auf Seite 75!). Infolge der klaren Darstellung und zahlreicher Tabellen, welche die Benutzung wesentlich erleichtern, ist das Erscheinen des Buches zu begrüßen.

A. Gehring.

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Kiel.

Maßanalytische Bestimmungen mit verbesserten Reduktor-Büretten.

I. Mitteilung.

Die Bestimmung des Eisens.

Von

PETER WEHBER und HARRY HAHN.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 5. Mai 1952.)

Allgemeines.

In mehreren Veröffentlichungen (H. SCHÄFER[1], F. R. DUKE[2], L. MEITES[3], H. FLASCHKA[4, 5, 6]) wurde auf die Vorteile hingewiesen, die sich durch Benutzung von Reduktor-Büretten (R-Büretten) bei gewissen maßanalytischen Bestimmungen ergeben. Die R-Bürette ist eine Bürette mit Reduktorteil. Dabei wird die Maßlösung eines Reduktionsmittels erst kurz vor der Titration in die oft unbeständige niederwertige Oxydationsstufe übergeführt.

In einer seiner Veröffentlichungen unterbreitet H. FLASCHKA[6] unter anderem eine Titrationsmethode, die es gestattet, mit Hilfe einer Blei-Reduktor-Bürette luftunempfindliche Titan(III)-maßlösungen herzustellen. Mit diesen lassen sich Eisen(III)-lösungen bestimmen. Wie H. FLASCHKA feststellte, werden reine Titan(IV)-lösungen in HCl durch den durch TREADWELL eingeführten Blei-Reduktor[7] nicht quantitativ reduziert. Deshalb wurden die Ergebnisse von V. S. SYROKOMSKIJ, E. V. SILAEVA und V. B. AVILOV[8] verwertet, die unter anderem fanden, daß sich das Normalpotential des Systems Ti^{4+} / Ti^{3+} von $+0{,}1$ V in HCl oder H_2SO_4 durch Zusatz einer hinreichenden Menge $(NH_4)_2SO_4$ auf $+0{,}286$V verschieben läßt. Eine solche Titanlösung wird im Bleireduktor quantitativ reduziert und ist dann weitgehend unempfindlich gegen Luftoxydation, so daß sich ein Arbeiten im inerten Gasstrom erübrigt. Wird nun noch die Titanlösung auf eine Salzsäurekonzentration von 3n gebracht, so wirkt sich eine Schwefelsäurekonzentration bis 9n auf den Bleireduktor nicht nachteilig aus (W. D. COOKE, F. HAZEL und W. M. MCNABB[9]).

Die R-Büretten (Makro- und Mikro) beschrieb H. FLASCHKA ausführlich in zwei früheren Arbeiten[4, 5]. Mit solchen R-Büretten ist nur eine langsame Tropfenfolge erzielbar. Diese hängt von mehreren Faktoren ab, wie z. B. Durchlässigkeit der Reduktorfüllung, Höhe der Flüssigkeitssäule in der Bürette usw. Sie sollen im einzelnen nicht diskutiert

werden. Die Dauer für eine Titration wird so, wenn man die von H. Flaschka[6] beschriebene Mikrobestimmung auf Makrobestimmungen überträgt, unbequem lang. Deshalb wurde die nachfolgend beschriebene Apparatur entwickelt, bei der die Maßlösung mit einem Gummiballgebläse von unten durch den Reduktor in die Bürette gedrückt wird. Das Gebläse erlaubt eine größere Durchflußgeschwindigkeit der Maßlösung durch den Reduktor; anschließend kann mit der sonst üblichen Geschwindigkeit titriert werden. Mit Hilfe der neuen Anordnung wird auch ein nicht völlig zu vermeidendes Gasen des Bleireduktors unschädlich gemacht. Es können somit auch andere Reduktorsubstanzen verwendet werden, die eine stärkere Gasentwicklung haben.

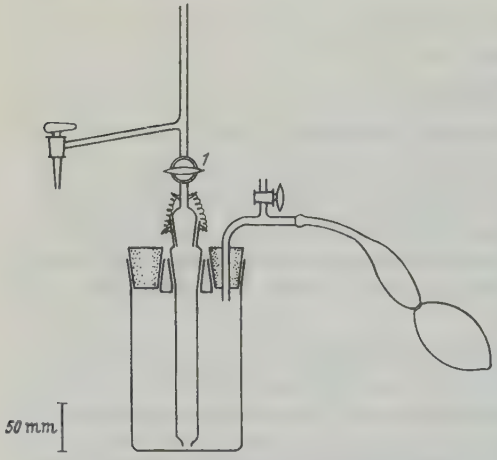


Abb. 1. Titrationsapparat mit Reduktor-Bürette.

Apparatur.

Die in Abb. 1 wiedergegebene Apparatur besteht aus einer 3fach tubulierten 1 l-Flasche (Woulff-sche Flasche), in deren mittleren Tubus das Reduktorrohr eingeschliffen ist. Dieses ragt oben mit einer Schliffhülse über dem Flaschentubus heraus und vermittelt so die Verbindung mit leicht auswechselbaren Büretten verschiedenen Inhaltes. Bei einer lichten Weite des Reduktors von 20 mm wird dieser mit einer etwa 170 mm langen Bleischicht gefüllt. Während der rechte Tubus einen durchbohrten Gummistopfen mit Luftzuführungsrohr, Entlüftungshahn und Gummiballgebläse trägt, dient der linke verschließbare Tubus dem Einfüllen der Maßlösung.

Vereinigt man Luftzuführung und Reduktor zu einem Stück, so kann man eine einfach tubulierte Weithalsflasche verwenden.

Als Reduktorfüllung wurde Bleimetall, gekörnt, von Merck oder Riedel de Haën, benutzt. Dieses wird ohne jede Vorbehandlung in den Reduktor eingebracht. Es empfiehlt sich, das Blei nicht länger als 1 Woche in der Bürette zu belassen, da sonst die Entfernung des verbrauchten Reduktors sehr schwierig wird. Durch Auflockerung der Bleifüllung läßt sich jedoch diese Schwierigkeit beheben. Dazu nimmt man etwas Quarzwolle, feuchtet sie mit destilliertem Wasser an und wälzt sie dann in trockenem Bleipulver. Die so erhaltene „Bleiwolle" formt man zu Röllchen von etwa 40 mm Länge, die man in das Reduktorrohr gleiten läßt. Zwischen diese Röllchen kann man von Zeit zu Zeit etwas Bleipulver einstreuen. Eine so bereitete Bleifüllung läßt sich auch nach längerem Gebrauche leicht entfernen.

Arbeitsweise mit der verbesserten R-Bürette.

Das Arbeiten mit der verbesserten Blei-R-Bürette gestaltet sich einfach. Der Reduktor erhält unten einen losen Asbestverschluß. Nach dem Einfüllen des Bleis wird der Reduktor mit gefetteten Schliffen in die Woulff-

sche Flasche eingesetzt, die Titanmaßlösung durch den linken Tubus eingegossen und die Bürette aufgesetzt. Mit dem Gummiballgebläse wird nun die Lösung durch den Reduktor in die Bürette gedrückt. Dabei regelt man mit dem Hahn Nr. 1 die Steiggeschwindigkeit, die nicht zu groß sein soll. Eine 25-ml-Bürette soll man in 2—3 min füllen. Dann geht man sicher, daß vollständige Reduktion von $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ erfolgt ist. Die Füllung der Bürette erfolgt mühelos, da der mit dem Gummiballgebläse eingestellte Überdruck die Lösung mit der gewünschten Geschwindigkeit hochtreibt. Nach dem Durchspülen der Bürette kann mit der Titration begonnen werden. Da bei der Titration Maßlösung und Reduktor durch den Hahn Nr. 1 getrennt sind, können Störungen durch eventuelles Gasen des Reduktors nicht mehr auftreten. Der Bürettenwechsel ist einfach. Wünscht man von der Makro- zur Mikro-Bürette oder umgekehrt überzugehen, so läßt man vorher durch Öffnen des Hahnes Nr. 1 und des Entlüftungshahnes die Lösung durch den Reduktor zurückfließen und wechselt dann die Bürette. Vor jedem Wechsel der Titanmaßlösung ist der Bleireduktor mit der neuen Maßlösung gründlich durchzuspülen.

Für die Titrationsdauer ist eine Oxydation der Titan(III)-maßlösung in der Bürette nicht zu befürchten. Ein Vergleich der Titrationsergebnisse für Eisen nach H. Flaschka mit den Werten, die mit der verbesserten R-Bürette erzielt wurden, zeigte gute Übereinstimmung.

Maßlösung.

Für die Bereitung der Titan-Maßlösung werden am besten TiO_2 oder K_2TiF_6 verwendet. TiO_2 wird in üblicher Weise mit $K_2S_2O_7$ aufgeschlossen, K_2TiF_6 mit konz. H_2SO_4 abgeraucht. Da die Titan-Maßlösung 3 n an HCl und etwa 1 n an $(NH_4)_2SO_4$ sein soll, wird die in eine lösliche Form übergeführte Titanmenge in 500 ml Salzsäure (1 : 1) unter Kochen gelöst, mit 65 g $(NH_4)_2SO_4$ versetzt, erkalten gelassen und mit destilliertem Wasser auf 1000 ml aufgefüllt.

Der Wirkungswert der Titan(IV)-lösung ergibt sich aus der Einwaage von TiO_2, p.a., oder wird durch Einstellen mit einer Eisen(III)-lösung bekannten Gehaltes ermittelt. Stellt man die Titanlösung ein, so kann man das billige technische TiO_2 verwenden, wenn seine hauptsächlichste Verunreinigung nur Eisen ist. Eisengehalte werden im Reduktor zu Fe^{2+} reduziert und stören daher nicht.

Arbeitsvorschrift.

Die Arbeitsweise entspricht im Prinzip der von H. Flaschka beschriebenen. Mit dem Gummiballgebläse wird die Titan-Maßlösung durch den Reduktor in die Bürette gedrückt. Während dieser Zeit wird die zu bestimmende HCl- oder H_2SO_4-saure Fe(III)-lösung in das Titriergefäß pipettiert und auf etwa 35° C erwärmt. Nachdem man als Indicator einige Milliliter einer 10%igen NH_4SCN-Lösung hinzugefügt hat, versetzt man die Lösung mit einigen Körnchen $NaHCO_3$, um den in ihr gelösten Luftsauerstoff zu vertreiben. Nach dem Ablesen der Bürette wird so lange schnell titriert, bis die Rotfärbung des Eisen(III)-rhodanids noch eben sichtbar ist. Der Endpunkt wird nun in langsamer Titration unter kräftigem Umschwenken des Titrierkolbens erreicht. Die Erkennung des Endpunktes wird erleichtert, wenn man von Zeit zu Zeit mit der Spritzpipette etwas Indicatorlösung hinzugibt und die Lösung in seitlicher Durchsicht gegen einen weißen Hintergrund

beobachtet. Ein Indicatorfehler tritt nicht auf. Der Äquivalenzpunkt ist erreicht, wenn die austitrierte Lösung wasserklar aussieht. Die Bürette wird abgelesen und für die nachfolgende Bestimmung sofort wieder gefüllt.

Beleganalysen.

Eisenbestimmungen mit der verbesserten Blei-R-Bürette eignen sich, wie leicht ersichtlich, gut für Reihenbestimmungen.

Titriert wurde mit 0,05 n, 0,025 n und 0,005 n Ti(III)-lösungen aus einer 25 ml-Bürette mit 0,05 ml Teilung. Die Tab. 1 zeigt einige Ergebnisse, die, wie man sieht, sehr befriedigend übereinstimmen.

Tabelle 1.

mg Fe		Differenz	mg Fe		Differenz	mg Fe		Differenz
vorgelegt	gefunden	in mg	vorgelegt	gefunden	in mg	vorgelegt	gefunden	in mg
1,5	1,5	0,0	12,7	12,7	0,0	43,0	42,8	— 0,2
1,5	1,5	0,0	13,0	13,1	+ 0,1	43,0	43,0	0,0
1,5	1,5	0,0	15,0	15,1	+ 0,1	43,0	43,1	+ 0,1
5,2	5,2	0,0	15,7	15,7	0,0	43,0	43,0	0,0
5,2	5,2	0,0	18,3	18,3	0,0	43,0	42,8	— 0,2
5,2	5,2	0,0	19,6	19,6	0,0	43,0	42,9	— 0,1
12,7	12,7	0,0	30,4	30,3	— 0,1	43,0	43,1	+ 0,1
12,7	12,7	0,0	30,4	30,3	— 0,1	43,0	43,0	0,0
12,7	12,7	0,0	30,4	30,4	0,0	43,0	43,1	+ 0,1
12,7	12,7	0,0	30,4	30,4	0,0	43,0	43,0	0,0

Zusammenfassung.

Es wurde eine verbesserte Blei-Reduktor-Bürette entwickelt, die ein schnelleres Titrieren als bisher erlaubt. Dadurch ließ sich die von H. Flaschka vorgeschlagene Mikrobestimmung für Eisen auch auf Serienbestimmungen im Makromaßstab erweitern.

Literatur.

[1] Schäfer, H.: diese Z. **129**, 39 (1949). — [2] Duke, F. R.: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **17**, 530 (1945). — [3] Meites, L.: J. Chem. Educat. **27**, 458 (1950); vgl. diese Z. **132**, 285 (1951). — [4] Flaschka, H.: Anal. Chim. Acta **4**, 242 (1950); vgl. diese Z. **132**, 289 (1951). — [5] Flaschka, H.: Mikrochem. **36/37**, 269 (1951); vgl. diese Z. **134**, 199 (1951/52). — [6] Flaschka, H.: Mikrochem. **38**, 15 (1951). — [7] Treadwell, W. D.: Helv. **5**, 816 (1922); vgl. diese Z. **81**, 474 (1930). — [8] Syrokomskij, V. S., E. V. Silaeva u. V. B. Avilov: Betriebslab. **15**, 896 (1949). — [9] Cooke, W. D., F. Hazel u. W. M. McNabb: Anal. Chem. **22**, 654 (1950); vgl. diese Z. **132**, 56 (1951).

Doz. Dr. H. Hahn, Kiel, Brunswicker Str. 2—6.

Aus dem anorganisch-Chemischen Institut der Universität Kiel.

Maßanalytische Bestimmungen mit verbesserten Reduktor-Büretten.

II. Mitteilung.

Die Bestimmung des Titans.

Von

PETER WEHBER und HARRY HAHN.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 5. Mai 1952.)

Allgemeines.

In der ersten Mitteilung[1] wurde über eine verbesserte Blei-Reduktor-Bürette berichtet, mit deren Hilfe die von H. FLASCHKA[2] vorgeschlagene Mikrobestimmung für Eisen auf Serienbestimmungen im Makromaßstab übertragen wurde. Die sehr befriedigenden Resultate, die mit dieser Titration erzielt wurden, ließen den Wunsch aufkommen, die Vorzüge dieser Bestimmungsmethode auch für Titanbestimmungen nutzbar zu machen.

Die durch Komplexbildung von Ti(III) hervorgerufene Stabilisierung, die man durch eine hinreichende Zugabe von $(NH_4)_2SO_4$ zur Titanlösung erreicht, benutzten schon V. S. SYROKOMSKIJ und E. V. SILAEVA[3], um mit Cd reduziertes Titan ohne Luftausschluß cerimetrisch zu bestimmen. Durch geeignete Indicatorwahl, Kakothelin und Phenylanthranilsäure, lassen sich in einer Titration Titan und Eisen bestimmen. Etwas umständlich bei dieser Methode ist jedoch, daß die Titanlösung zweimal mit Cadmium reduziert werden muß. — Eine Durchsicht der übrigen bisher gebräuchlichen maßanalytischen Bestimmungsmethoden für Titan[4] läßt den nicht unbeträchtlichen Arbeitsaufwand erkennen, den diese Titrationen erfordern.

Einfacher ist die nachfolgend beschriebene Titanbestimmung, die, jetzt in umgekehrter Titration, der in der ersten Mitteilung beschriebenen Eisenbestimmung entspricht.

Prinzip der Methode.

Wenn Eisen mit einer Titan(III)-Maßlösung bestimmbar ist, so kann man umgekehrt Titan mit Eisen bestimmen. Dazu muß man nur eine Eisen(III)-menge ganz bestimmten Gehaltes im Titrierkolben vorlegen. In der R-Bürette befindet sich die zu bestimmende Titan(III)-lösung. Im Äquivalenzpunkt läßt das an der R-Bürette abgelesene Volumen,

welches zur Reduktion der vorgelegten Fe(III)-menge verbraucht wurde, den Titangehalt nach der Gleichung

$$Ti^{3+} + Fe^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + Fe^{2+}$$

errechnen. Eisen, welches in der Probelösung neben Titan vorliegt, stört dabei nicht, da dieses in der R-Bürette zu Fe^{2+} reduziert wird. Diese Arbeitsweise entspricht einer Titerstellung der Titan(III)-Maßlösung.

Apparatur.

Die in der ersten Mitteilung beschriebene Blei-R-Bürette findet im Prinzip auch für die Titanbestimmung Anwendung. Sie wird Reihenbestimmungen dadurch angepaßt, daß die Woulffsche Flasche durch einen 250- bzw. 500-ml-Weithalsmeßkolben mit seitlich angeblasenem Luftzuführungsrohr ersetzt wird. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, wird das Reduktorrohr mittels eines kurzen Gummischlauches in den Kolbenhals eingedichtet. Es besitzt für den 250 ml-Meßkolben eine lichte Weite von 16 mm und wird mit einer etwa 240 mm langen Bleischicht gefüllt. Genaue Einzelheiten über Art des verwendeten Bleis und die Füllung des Reduktors sind der ersten Mitteilung zu entnehmen. Die Bürette wird zur Erhöhung der Standfestigkeit an ein Stativ geklammert. Die übrige Anordnung der Bürette ist aus der Abb. 1 ersichtlich.

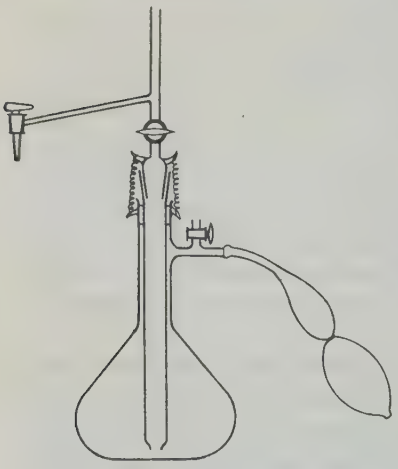


Abb. 1.
Titrationsapparat für die Titanbestimmung.

Eine weitere R-Bürette, die sich für Titananalysen eignet, zeigt Abb. 2. Bei dieser Bürette muß die Bleifüllung des Reduktors mit Quarzwolle aufgelockert werden, um eine hinreichend schnelle Durchflußgeschwindigkeit der Lösung zu ermöglichen. Vor Gebrauch ist der Reduktor durch Saugen mit einer Wasserstrahlpumpe zu entgasen. Die Füllgeschwindigkeit für eine 25 ml-Bürette beträgt bei einem Reduktor von 250×16 mm etwa 8 min. Schneller erfolgt die Füllung der Bürette, wenn man auch hier mit einem Gummiballgehäuse arbeitet.

Maßlösung.

Als Maßlösung dient eine Eisen(III)-lösung. Sie sei in bezug auf HCl oder H_2SO_4 etwa 3 n. Die Herstellung erfolgt durch Einwägen von Mohrschem Salz, p.a., nachfolgender Oxydation mit Br_2 oder H_2O_2 und Verkochen des Oxydationsmittels. Natürlich kann man auch von anderen Eisenverbindungen ausgehen. Dann ist die Maßlösung nach einer der üblichen maßanalytischen Bestimmungsmethoden einzustellen. Dem letzten Verfahren wurde bei Ausführung der Beleganalysen der Vorzug gegeben. Die Fe(III)-lösung wurde nach Reduktion in einer Blei-R-Bürette in einem Titrierkolben vorgelegt und mit Permanganat eingestellt.

Steht TiO_2, p.a., zur Verfügung, so kann man sich auch durch Einwägen eine Titan-Standardlösung bereiten, mit der man nach Reduktion in der R-Bürette die Fe(III)-lösung einstellen kann.

Die Bestimmung des Titans.

Im folgenden wird als Richtlinie für die Durchführung von Reihenanalysen für Titan eine Vorschrift für das Arbeiten mit der in Abb. 1 dargestellten R-Bürette gegeben.

Die für die Titration vorzubereitende Probelösung soll an HCl 3 n und an $(NH_4)_2SO_4$ etwa 1 n sein. Dieses wird erreicht, indem man der Lösung 63 ml konzentrierte HCl und 16—20 g $(NH_4)_2SO_4$ zusetzt und im Meßkolben der R-Bürette auf 250 ml auffüllt. Dann wird das untere Ende des Reduktors mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Unter fortgesetztem Saugen entfernt man aus der Bleischicht die Probelösung von der vorangegangenen Titration und spült anschließend etwa 100 ml der neu zu bestimmenden Probelösung durch. Nach erneutem scharfen Absaugen wird der Reduktor in den Meßkolben, der nur noch den Rest der zu bestimmenden Lösung enthält und somit ein besseres Einführen des Reduktorrohres erlaubt, eingebracht und die Bürette zur Titration eingerichtet. Die quantitative Reduktion der Probelösung ist gewährleistet, wenn eine 25 ml-Bürette in etwa 3 min gefüllt wird. Die erste Füllung der Bürette, die zum Ausspülen dient, wird verworfen. Während die R-Bürette zur Titration gefüllt wird, bringt man die Fe(III)-maßlösung in den Titrierkolben, erhitzt auf etwa 35° C, fügt einige Milliliter einer 10%igen NH_4SCN-Lösung als Indicator und anschließend einige Körnchen $NaHCO_3$ zu. Nach dem Ablesen des Bürettenstandes wird bis zum Verschwinden der Rotfärbung des Eisen(III)-rhodanids titriert. Der Äquivalenzpunkt soll gegen Ende der Titration etwas langsamer erreicht werden. Die Bürette wird abgelesen und sofort für die nachfolgende Titration gefüllt.

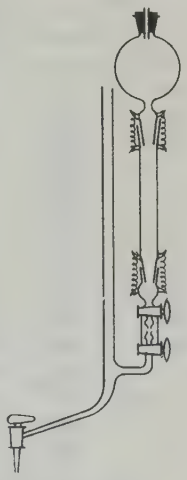


Abb. 2. R-Bürette.

Beleganalysen.

Als Eisen(III)-maßlösung dienten 0,1 n, 0,05 n und 0,025 n bis 0,001 n Lösungen. Der Gehalt der zu bestimmenden Ti(III)-lösung wurde durch gravimetrische und titrimetrische Methoden ermittelt. Titriert wurde aus einer 25 ml-Bürette mit 0,05 ml Teilung. Da es sich bei dieser Titanbestimmung um eine umgekehrte Titration handelt, wurden die Titrationsergebnisse wie folgt berechnet: Die vorgegebene Titanmenge errechnet sich aus dem Volumen der verbrauchten Titanlösung und ihrem ermittelten Titer. Als gefunden wird die im austitrierten Volumen enthaltene Titanmenge bezeichnet, die der im Titrierkolben vorgelegten Eisenmenge äquivalent ist. Die Tab. 1 (S. 328) zeigt die so erhaltenen Ergebnisse.

Der aus den letzten 35 Titrationen errechenbare mittlere Fehler für etwa 42 und 76 mg Ti beträgt $\pm$ 0,02 bzw. $\pm$ 0,04 mg, ein Ergebnis, welches sonst bei Titanbestimmungen nur mit weitaus größerem Arbeitsaufwand erzielbar ist.

Die Brauchbarkeit dieser Titration für Reihenbestimmungen wurde weiterhin an 3 nacheinander ausgeführten Titanbestimmungen des Ilmenits erprobt. Durch verschieden große Einwaagen (741.8, 480,4 und

929,2 mg) wurde die jeweilige Ti-Konzentration variiert. Der fein gemahlene Ilmenit wurde im Nickeltiegel durch zweimaligen NaOH-Aufschluß nach Brunck und Höltje[5] in Lösung gebracht. Ein geringer Vanadingehalt des Ilmenits, der den gefundenen TiO_2-Wert nur geringfügig verschiebt, wurde nicht berücksichtigt. Der Gehalt an TiO_2 wurde gefunden zu: 44,89%, 44,94% und 44,92%. Die Übereinstimmung ist sehr gut.

Tabelle 1.

mg Ti vorgegeben	mg Ti gefunden	Differenz in mg	mg Ti vorgegeben	mg Ti gefunden	Differenz in mg	mg Ti vorgegeben	mg Ti gefunden	Differenz in mg
20,3	20,1	—0,2	42,3	42,1	—0,2	42,2	42,1	—0,1
21,8	21,8	0,0	42,1	42,1	0,0	42,2	42,1	—0,1
22,3	22,4	+0,1	42,3	42,1	—0,2	75,8	75,8	0,0
22,4	22,4	0,0	42,2	42,1	—0,1	75,9	75,8	—0,1
22,4	22,4	0,0	42,1	42,1	0,0	76,0	75,8	—0,2
24,6	24,6	0,0	42,2	42,1	—0,1	75,8	75,8	0,0
24,6	24,6	0,0	42,3	42,1	—0,2	75,5	75,8	+0,3
24,7	24,6	—0,1	42,1	42,1	0,0	75,9	75,8	—0,1
26,5	26,4	—0,1	42,1	42,1	0,0	75,8	75,8	0,0
41,9	42,1	+0,2	42,2	42,1	—0,1	75,8	75,8	0,0
42,1	42,1	0,0	42,3	42,1	—0,2	75,9	75,8	—0,1
41,9	42,1	+0,2	42,2	42,1	—0,1	75,9	75,8	—0,1
42,1	42,1	0,0	42,2	42,1	—0,1	75,9	75,8	—0,1
42,3	42,1	—0,2	42,3	42,1	—0,2	76,0	75,8	—0,2
42,1	42,1	0,0	42,1	42,1	0,0			

Die Bestimmung von Titan und Eisen nebeneinander.

Eisen ist ein häufiger Begleiter des Titans und umgekehrt. Eine Titanbestimmung gewinnt daher an Wert, wenn es gelingt, gleichzeitig anwesendes Eisen mit zu erfassen. Durch die oben beschriebene umgekehrte Titration wurde der Titangehalt der Probe bestimmt. Jetzt kennt man die Konzentration, also den Titer der Titanlösung, in der Bürette. Die Probelösung ist somit in bezug auf ihren Titangehalt eine Maßlösung geworden. Mit einer eingestellten Titanlösung kann man aber, wie in der ersten Mitteilung gezeigt wurde, das Fe(III) der ursprünglichen Probelösung bestimmen. Das daneben vorhandene Ti^{4+} stört nicht. Man braucht so für die Bestimmung des Titans und des Eisens nur 1 Blei-R-Bürette und nur 1 Fe(III)-maßlösung.

Die Berechnung des Titan- und des Eisengehaltes läßt sich nach folgendem Schema durchführen:

1. Titration, Titanbestimmung.

Vorgelegt $= a$ ml Eisen(III)-maßlösung.

Verbrauch $= b$ ml Probelösung.

x mg Ti in b ml $= a$ ml · Titer (mg Fe/ml) · F(Fe → Ti); F(Fe → Ti) = 0,85767 log F = 0,93332 — 1.

2. Titration, Eisenbestimmung.

Vorgelegt $= c$ ml Probelösung.
Verbrauch $= d$ ml Probelösung.

$$y \text{ mg Fe in } c \text{ ml} = \frac{d \text{ ml} \cdot x \text{ mg} \cdot F\,(\text{Ti} \rightarrow \text{Fe})}{b \text{ ml}}$$

$F(\text{Ti} \rightarrow \text{Fe}) = 1{,}166$, $\log F = 0{,}06668$.

Die Tab. 2 zeigt so durchgeführte Bestimmungen:

Tabelle 2.

mg Ti		Differenz	mg Fe		Differenz
vorgegeben	gefunden	in mg	vorgelegt	gefunden	in mg
2,3	2,3	0,0	2,7	2,7	0,0
2,3	2,3	0,0	2,7	2,7	0,0
2,3	2,3	0,0	2,7	2,7	0,0
2,3	2,3	0,0	2,7	2,7	0,0
8,8	8,8	0,0	10,3	10,4	+ 0,1
8,9	8,8	— 0,1	10,3	10,2	— 0,1
12,2	12,3	+ 0,1	14,3	14,5	+ 0,2
12,2	12,3	+ 0,1	14,3	14,5	+ 0,2
12,4	12,3	— 0,1	14,3	14,3	0,0
24,8	24,6	— 0,2	28,7	28,7	0,0
36,7	36,9	+ 0,2	43,0	42,9	— 0,1
µg Ti		**Differenz**	**µg Fe**		**Differenz**
vorgegeben	gefunden	in µg	vorgelegt	gefunden	in µg
59	61	+ 2	36	38	+ 2
63	61	— 2	36	36	0
64	61	— 3	36	36	0
615	615	0	358	362	+ 4
619	615	— 4	358	363	+ 5
619	615	— 4	358	363	+ 5

Aus den Ergebnissen wird ersichtlich, daß Eisen und Titan sehr gut nebeneinander bestimmt werden können.

Über eine auf demselben Prinzip beruhende Titration des Urans wird gegebenenfalls an anderer Stelle berichtet.

Zusammenfassung.

Die von H. Flaschka vorgeschlagene Mikrobestimmung für Eisen wurde in umgekehrter Titration auf Titanbestimmungen angewandt. Verbesserte R-Büretten, die sich für Reihenanalysen gut eignen, werden beschrieben.

Weiter wird eine einfache Bestimmungsmethode für Eisen neben Titan mitgeteilt.

Alle Titrationen sind schnell und mit hoher Genauigkeit durchführbar.

Wir danken der Titan-Gesellschaft m.b.H., Leverkusen, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur.

[1] Wehber, P., u. H. Hahn: diese Z. **136**, 321 (1952). — [2] Flaschka, H.: Mikrochem. **38**, 15 (1951). — [3] Syrokomskij, V. S., u. E. V. Silaeva: Betriebslab. **15**, 1015 (1949); vgl. diese Z. **132**, 120 (1951). — [4] Fresenius, R., u. G. Jander: Handb. d. anal. Chem., 3. Teil, Bd. IVb, S. 44, 1950. — [5] Brunck, O., u. R. Höltje: Z. angew. Chem. **45**, 331 (1932); vgl. diese Z. **94**, 340 (1933).

Dozent Dr. H. Hahn, Kiel, Brunswicker Str. 2—6.

Aus dem Institut für Metallhüttenkunde und Elektrometallurgie der Rhein. Westfäl. Technischen Hochschule Aachen (Leitung: Prof. Dr. P. Röntgen).

Innerelektrolytische Titrationen.

Von

Alwin Schleicher.

(Eingegangen am 6. Mai 1952).

Nachdem in einem „Versuch einer Kinetik analytischer Methoden" die energetischen Grundlagen analytischerVerfahren aufgezeigt worden waren, konnte Verfasser in einem weiteren Beitrag an der „Einsatzfähigkeit analytischer Bestimmungen der Phosphorsäure" die praktische Verwertbarkeit der rein energetischen Behandlung dartun. Ausgehend von innerelektrolytischen Methoden hat Verfasser die Begriffe der „analytisch nutzbaren und genutzten Arbeit und Leistung" gefaßt und damit erstmalig die Begriffe von Arbeit und Leistung zur Bewertung der Arbeitsweisen herangezogen[1].

Ausgehend von rein praktischen Erwägungen haben andererseits W. Oelsen und Mitarbeiter[2] in der letzten Zeit Versuche durchgeführt, um aus der verbrauchten Energie eines analytischen Vorganges Rückschlüsse auf die Menge einer elektrolytisch umgesetzten Substanz zu ziehen. Sie bestimmen auf elektrolytisch-potentiometrischem Wege nicht nur den Kohlenstoff- und Schwefelgehalt in anorganischen (Stählen) und organischen Substanzen, sie titrieren so Säuren und Laugen, sondern verwenden den elektrischen Strom auch dazu, um hochoxydierte Metalle zu reduzieren und aus dem Stromverbrauch auch ihre Menge zu bestimmen. Dabei hat sich der innerelektrolytische Strom gegenüber dem von außen zugeführten als der einfachere erwiesen.

Der Vorteil dieses Verfahrens ist nicht nur der, daß man keine Maßlösungen benötigt, sondern auch die Möglichkeit hat, den Titrierstrom beliebig einzustellen und konstant zu halten. Da man weiterhin kleine Mengen Elektrizität sehr genau messen kann, so lassen sich auch kleine Substanzmengen genau bestimmen.

Die elektrolytische Titration beruht also auf dem FARADAYschen Gesetz, der Endpunkt wird potentiometrisch bestimmt und aus der verbrauchten, konstant gehaltenen Stromstärke und der Dauer des Vorganges wird die Anzahl der verbrauchten Coulombs und aus diesen und dem elektrochemischen Äquivalent die Menge der zu bestimmenden Substanz errechnet*.

Verfahren.

Von diesen Verfahren interessierte den Verfasser in erster Linie die innerelektrolytische Reduktion der *Permangansäure* bzw. die Titerstellung einer Permanganatlösung, da von ihm[3] in einem früheren Beitrag gezeigt wurde, daß die Oxydationsvorgänge bei der Titration mit Permanganat auf der Entladung eines Kondensators über einen Schwingungskreis, also auf Induktion, beruhen. — Im Falle der Titration von Fe^{2+} in saurer Lösung bildet das MnO_4^- den Kondensator und der Schwingungskreis besteht in dem reversiblen Vorgang der Umladung $Mn^{3+} \rightleftharpoons Mn^{2+}$. Er ist der eigentliche Urakt der katalytischen Wirkung von Mn^{2+}. — Die innerelektrolytische Titration beruht auf der Zuführung von Elektronen zu einer Platinkathode, die Elektronen werden von der Lösungsanode (Zink) in schwefelsaurer Lösung geliefert. Die Kathode taucht in die schwefelsaure Permanganatlösung, Katholyt und Anolyt sind durch ein Diaphragma getrennt. OELSEN und P. GÖBBELS[4] haben gezeigt, daß bei der Reduktion eine größere Menge Fe^{3+} zugegen sein muß, sie werden zu Fe^{2+} reduziert und durch das MnO_4^- wieder zu Fe^{3+} oxydiert. Dieser reversible Vorgang bildet also den Katalysator. Weiterhin zeigte sich, daß die volle Stromstärke nur dann ausgenutzt wird, wenn dabei Nebenreaktionen, wie die Freisetzung von Cl_2-Gas, etwa in salzsaurer Lösung, vermieden werden.

Ausführung.

Während sich OELSEN der potentiometrischen Indication bedient, läßt sich diese, wie im folgenden gezeigt wird, durch eine visuelle ersetzen. Man kann sich auch des vom Verfasser entworfenen Geräts zur inneren Elektrolyse, und zwar des Universalgeräts[5] bedienen, indem man zwischen die Elektroden ein Amperemeter und einen regulierbaren Widerstand schaltet. Man kann an ihm genau so wie bei der von OELSEN verwendeten Vorrichtung die Stromstärke dadurch regulieren, daß man den in der Diaphragmahülse befindlichen Anolyt, eine verdünnte Schwefelsäure, je nach Wunsch stärker oder schwächer wählt, oder aber eine größere bzw. kleinere Menge desselben in die Hülse schüttet, so daß die Zinkanode tiefer oder höher in ihn eintaucht. Die Hülse ist vom zylindrischen Platinnetz mit Netzboden umgeben. — Die Dauer der Elektrolyse

* Man vergleiche dazu „Die coulometrische Analyse als Präzisionsmethode" von L. SZEBELLÉDY und Z. SOMOGYI[6].

liest man an einem Chronometer ab, oder man setzt eine Stoppuhr in Bewegung und zwar in *dem* Moment, in welchem man das Elektrodenpaar in den Katholyt eintaucht. Dieser befindet sich in einem Becher, der auf dem rotierenden Teller des Gerätes steht. Er enthält die schwefelsaure Lösung von Eisen(III)-sulfat und die eingegebene Menge der zu bestimmenden Permanganatlösung. Durch Regulieren am Rheostat hält man die Stromstärke konstant und beobachtet zwischendurch die Färbung der Lösung. Ist diese entfärbt, so zieht man das Elektrodenpaar schnell aus der Lösung, spritzt es ab und liest bzw. stoppt die Uhr ab.

Da die Lösung durch hydrolysiertes Fe^{3+} noch trüb ist, kann man nicht beurteilen, ob sie noch unreduziertes MnO_4^- enthält oder nicht. Dies zeigt sich bei einem Zusatz von 2—3 ml Phosphorsäure (1,7). Ist nun die Lösung noch rosa gefärbt, so war die Dauer zu kurz gewählt, man wiederholt den Versuch mit etwa 10 sec längerer Einwirkung des Stromes. Ist am Ende desselben die Lösung farblos, so war die Dauer vermutlich zu lange. Man überzeugt sich durch Zusatz von wenigen Tropfen derselben Permanganatlösung, ob von dieser viel oder wenig verbraucht werden. Nur dann, wenn nur 1 oder höchstens 2 Tropfen benötigt werden, kann man die Elektrolyse als beendigt ansehen.

Zur *Berechnung* bildet man das Produkt aus der Stromstärke in A, der Dauer in Sekunden und des elektrochemischen Äquivalents für Mangan (0,114), dividiert durch die eingegebenen ml Permanganat und erhält die Anzahl mg Mn/ml, bzw. nach Multiplikation dieses Wertes mit 2,877 diejenige der mg $KMnO_4$/ml.

Beispiel.

In einem 250 ml Becher werden zu 125—130 ml Wasser 2—3 ml konzentrierte Schwefelsäure gegeben und in ihm etwa 4 g Eisen(III)-sulfat — entsprechend etwa 1 g Fe — gelöst. Man läßt die klare Lösung abkühlen und eine abgemessene Menge der Permanganatlösung zufließen. In die Diaphragmahülse gibt man etwa 15—20 ml etwa 1%iger Schwefelsäure, läßt 1—2 min einwirken und taucht zu einem abgelesenen Moment das Elektrodenpaar ein. Man reguliert schnell die Stromstärke — abgelesen etwa an einem Multavi-Gerät — auf einen bestimmten Wert — etwa 0,15 A — ein und hält sie konstant, was leicht erfolgt. Nach Herausheben des Elektrodenpaares spritzt man es schnell ab und verfährt wie oben.

Eingegebene 5,10 ml Permanganat verbrauchten bei 0,15 A 320 sec
5,07 ml Permanganat verbrauchten bei 0,15 A 315 sec

dem entsprechen 1,073 mg Mn bzw. 3,087 mg $KMnO_4$/ml und
1,063 mg Mn bzw. 3,057 mg $KMnO_4$/ml.

Welches sind nun die besten Werte für die Stromstärke bzw. die Dauer? Kann man sie beliebig wählen oder gibt es optimale Werte? Darüber orientieren die folgenden Versuche.

Es wurden jeweils genau 5 ml einer etwa 0,17nKMnO$_4$-Lösung vorgelegt und die Stromstärke bei den Werten 0,75, 0,15 und 0,07 A gehalten. Im ersten Falle trat der Farbumschlag nach etwa 150 sec plötzlich auf, im zweiten war er visuell bei 550 sec noch deutlich zu bemerken, und im dritten Falle wurde nach 19 min unterbrochen, da die Färbung sich nicht weiter veränderte. Im ersten Falle wurden noch 1,77 ml, im zweiten noch 0 und im dritten noch 2 Tropfen Permanganat verbraucht. Die zugehörigen Mn-Werte sind 2,565, 1,881 und 1,819 mg Mn/ml. Der mittlere Wert war gut reproduzierbar, die beiden anderen nicht. Es empfiehlt sich also, die Reduktion so zu leiten, daß keine zu kurzen oder zu langen Zeiten benötigt werden.

Es empfiehlt sich auch nicht, der Lösung von vornherein Phosphorsäure zuzusetzen, da dadurch die visuelle Endpunktserkennung nicht verbessert wird, auch vermögen 15—20 ml der Phosphorsäure Fe^{3+} völlig zu komplexieren (Oelsen). Verwendet man an Stelle der konzentrierten Schwefelsäure eine etwa gleich starke Salzsäure, so tritt in Übereinstimmung mit Oelsen und Göbbels Chlorgeruch auf, wie zu erwarten war, und es verbraucht die Lösung noch größere Mengen Permanganat.

Induktion.

Versucht man diesen Vorgang induktiv aufzulösen, so gelangt man zu folgendem System:

1.	2.	3.	Induktion
5 Zn	10 Fe^{2+}	10 Fe^{2+}	2 Mn^{2+}
10 ↓ e	10 ↑ e	10 ↓ e	10 ↑ e
5 Zn^{2+}	10 Fe^{3+}	10 Fe^{3+}	2 Mn^{7+}

Man hat also wieder drei Induktionen wie bei der Fe^{2+}-Titration, aber die einzelnen Induktionen sind hier andere. Die erste besteht in der Oxydation des metallischen Zinks zu Zinkionen und der Reduktion des Fe^{3+} zu Fe^{2+}. Die dritte Induktion besteht in der Reduktion des Manganations zu Mn^{2+} und der Oxydation des Fe^{2+} zu Fe^{3+}. Die zweite Induktion ist wieder eine homogene bzw. ein Schwingungskreis, da MnO_4^- als Kondensator wirkt.

Diese drei Vorgänge kann man auch durch drei Gleichungen darstellen:

1. $5\,Zn \rightarrow 5\,Zn^{2+} + 10e$
2. $10\,Fe^{3+} + 10e \rightleftharpoons 10\,Fe^{2+}$
3. $2\,Mn^{7+} + 10e \rightarrow 2\,Mn^{2+}$.

Vorgang 1 und 3 verlaufen einsinnig, während 2 reversibel ist. Bildet man die Summe, so ergibt sich:

$$5\,Zn + 2\,Mn^{7+} = 5\,Zn^{2+} + 2\,Mn^{2+}.$$

Man sieht, daß hier der zweite Vorgang stöchiometrisch wie energetisch ausfällt, das heißt sowohl bezüglich der Stoff- wie der Energiebilanz nicht in Erscheinung tritt. Er ist der Katalysator des Vorganges und beschleunigt nicht etwa einen langsam verlaufenden Vorgang, sondern er ermöglicht ihn überhaupt erst (Trautz). Er geht aus dem ganzen Vorgang sowohl der Menge nach, wie auch dem Energiegehalt gemäß so wieder heraus, wie er in ihn hereingetreten ist. Er scheint völlig unbeteiligt zu sein, und doch verläuft der ganze Vorgang ohne ihn nicht.

Ist gleichzeitig Cl^- vorhanden, so verläuft er bilanzmäßig unrationell. Dieses Ion verbraucht zwar Permanganat, aber es wirkt nicht katalytisch, da seine Oxydation irreversibel ist. In erster Linie wird Fe^{3+} reduziert und nicht das Permanganation, obgleich es ein höheres Redox-Potential besitzt, aber seine Reduktion wird durch Selbstinduktion gehemmt.

Man kann die Entladung des Kondensators auch stöchiometrisch darstellen; es erscheint dann die obige dritte Gleichung als:

$$3.\ 2\,Mn^{7+} + 8\,O^{2-} + 16\,H^+ \rightarrow 8\,H_2O + 2\,Mn^{2+}.$$

Versucht man die Auflösung der Selbstinduktion, wie sie bei der Fe^{2+}-Titration dargestellt wurde, in das obige System einzuschalten, so wird man sehen, daß zu dem Oxydationsvorgang $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$ ein entsprechender Reduktionsvorgang fehlt, es sei denn, man führte noch eine vierte und fünfte Induktion ein. Man bekommt nebeneinander zwei Schwingungskreise, nämlich Fe^{3+}/Fe^{2+} und Mn^{3+}/Mn^{2+}. Zu letzterem fehlt zur Zeit noch jeglicher Anhalt. Experimentell findet durch den Zusatz von Mn^{2+} keine Beschleunigung des Vorganges statt, vielmehr bildet sich MnO_2-Hydrat und der ganze Vorgang ist stöchiometrisch nicht auswertbar. Nach dem Rationalitätsprinzip, das man bei der Aufstellung chemischer Vorgänge sonst gern verwertet, genügt jedenfalls *ein* Schwingungskreis, ein zweiter erscheint überflüssig.

Andere Kondensatoren.

W. Oelsen und Mitarbeiter haben ihre Untersuchungen auch auf die Bestimmung von *Chrom* und *Vanadin* in Stahl ausgedehnt und sind auch hier zu befriedigenden Resultaten gekommen.

Hier aber läßt sich der Endpunkt der Reduktion nicht visuell, sondern nur potentiometrisch feststellen. Bei dem in Chromat übergeführten Chrom geht nach Beendigung der Cr^{3+}-Bildung die grüne Farbe unscharf in eine blaugrüne über, und es entlädt sich Wasserstoff an der Platinkathode. Offenbar wird hier zweiwertiges Chrom gebildet. Beim Vanadation tritt eine Blaufärbung auf, ohne daß ein Endpunkt visuell erkennbar ist. In beiden Fällen aber kann man feststellen, daß nach der zu erwartenden Beendigung der Reduktion diejenige der Fe^{3+}-Ionen weiterschreitet, denn der Verbrauch an nachträglich zugesetztem Permanganat ist um so größer, je länger man die Elektrolyse fortsetzt. Da mehrere

Reduktionsstufen bekannt sind, kann man wohl auch hier annehmen, daß Chromat und Vanadat als Kondensatoren vorliegen.

Die Induktionssysteme sind somit auch hier die gleichen. Man hat:

$3\ Zn$	$6\ Fe^{2+}$	$6\ Fe^{2+}$	$2\ Cr^{3+}$
$6 \downarrow e$	$6 \uparrow e$	$6 \downarrow e$	$6 \uparrow e$
$3\ Zn^{2+}$	$6\ Fe^{3+}$	$6\ Fe^{3+}$	$2\ Cr^{6+}$

und die Gleichungen:

1. $3\ Zn \rightarrow 3\ Zn^{2+} + 6e$
2. $6\ Fe^{2+} \rightleftharpoons 6\ Fe^{3+} + 6e$
3. $2\ Cr^{6+} + 6e \rightarrow 2\ Cr^{3+}$

in Summa: $3\ Zn + 2\ Cr^{6+} = 3\ Zn^{2+} + 2\ Cr^{3+}$

und:

Zn	$2\ Fe^{2+}$	$2\ Fe^{2+}$	$2\ VO^{2+}$
$2 \downarrow e$	$2 \uparrow e$	$2 \downarrow e$	$2 \uparrow e$
Zn^{2+}	$2\ Fe^{3+}$	$2\ Fe^{3+}$	$2\ VO_3^-$

und die Gleichungen:

1. $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$
2. $2\ Fe^{2+} \rightleftharpoons 2\ Fe^{3+} + 2e$
3. $2\ VO_3^- + 8\ H^+ + 2e \rightarrow 2\ VO^{2+} + 4\ H_2O$

in Summa: $Zn + 2\ VO_3^- + 8\ H^+ = Zn^{2+} + 2\ VO^{2+} + 4\ H_2O$.

Auch hier gilt für den Katalysator das oben Gesagte.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß man die innerelektrolytische Reduktion der Permangansäure auch visuell verfolgen kann, nicht dagegen die der Chrom- und der Vanadinsäure. Verwendet wird das vom Verfasser an anderem Ort beschriebene Gerät zur inneren Elektrolyse. Teilt man den Vorgang induktiv auf, so erscheint der katalysierende Vorgang als Schwingungskreis eines Kondensators, den die hochoxydierten Säurereste der drei Metalle Mangan, Chrom und Vanadin bilden.

In der stöchiometrisch-energetischen Zusammenfassung tritt der katalysierende Vorgang nicht in Erscheinung. Man kann seiner Wirkung nur dann gerecht werden, wenn man das katalytische Moment der Reaktionsbeschleunigung berücksichtigt.

Die bisher übliche rein bilanzmäßige Beurteilung des Wertes einer Reaktion oder eines Verfahrens nach seiner „Genauigkeit" genügt also nicht, vielmehr muß sie durch die „analytisch genutzte Leistung" ersetzt werden.

Literatur.

[1] Schleicher, A.: Elektroanalyt. Schnellmethoden. Stuttgart: F. Enke 1947; diese Z. **133**, 135 (1951). — Schleicher, A., u. J. Bochem: diese Z. **136**, 4

(1952). — [2] Oelsen, W., u. Mitarb.: Angew. Chem. **63**, 557 (1951); **64**, 24, 76 (1952). — [3] Schleicher, A.: diese Z. **134**, 419; **135**, 258 (1952). — [4] Oelsen, W., u. P. Göbbels: Stahl u. Eisen **69**, 33 (1949); vgl. diese Z. **129**, 386 (1949). — [5] Schleicher, A.: Chem. Ing. Techn. **22**, 11 (1950); vgl. diese Z. **131**, 325 (1950). Hersteller: Fa. Gebr. Raacke, Aachen. — [6] Szebellédy, L., u. Z. Somogyi: diese Z. **112**, 313, 323, 332, 385, 391, 395, 400 (1938).

Prof. Dr. A. Schleicher, Aachen, Templergraben 55.

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Über die alkalimetrische Bestimmung des Cadmiums.

Von

Georg Denk.

(Eingegangen am 8. Mai 1952.)

Versetzt man Lösungen von Metallsalzen mit NaOH-Lösung und verfolgt dabei den p_H-Wert potentiometrisch, so findet man einen mehr oder weniger scharf ausgeprägten Sprung im Verlauf der p_H-Kurve, wenn das gesamte Metall als Hydroxyd gefällt ist. Bilden sich basische Salze, so können dabei ebenfalls solche Unstetigkeiten auftreten. Es ist naheliegend, diese sprunghaften Änderungen des p_H-Wertes für eine maßanalytische Bestimmung der Metalle zu verwenden. In der Literatur finden sich allerdings nur wenig Angaben über derartige Titrationen. Das mag damit zusammenhängen, daß die p_H-Änderungen für analytische Anforderungen zu unscharf sind und daß die Zusammensetzung des basischen Salzes häufig nicht konstant ist, sondern innerhalb enger Grenzen schwanken kann. Da diese Titrationen sehr schnell durchzuführen sind, hätten sie sicher einen gewissen praktischen Wert.

Bei präparativen Untersuchungen über basische Salze wurde beobachtet, daß bei höherer Temperatur die basischen Salze viel einheitlicher ausfallen als bei Raumtemperatur. Es wurde deswegen versucht, bei Siedetemperatur zu titrieren.

Da die potentiometrische Titration bei dieser Temperatur schwierig ist, wurde der Umschlagspunkt mit Hilfe eines Indicators festgestellt. Als geeignet für die Titration von Cadmiumsalzen erwies sich o-Kresolphthalein, welches in einem Gebiet zwischen p_H 8,2 und 9,8 von farblos nach rot umschlägt. Bei Zimmertemperatur ist der Umschlag sehr unscharf, bei Siedetemperatur dagegen tritt die Farbänderung innerhalb von 1—2 Tropfen 0,5n Natronlauge ein.

Da die Zusammensetzung des Niederschlags vom Anion abhängig ist, sind die Reaktionen und damit die Arbeitsbedingungen für verschiedene Salze des Cadmiums verschieden.

1. Titration von $CdSO_4$.

Erhitzt man Cadmiumsulfatlösungen zum Sieden und gibt bei Gegenwart von Kresolphthalein NaOH-Lösung hinzu, so erhält man einen scharfen Farbumschlag, wenn sich nach

$$4\,CdSO_4 + 6\,NaOH = CdSO_4 \cdot 3\,Cd(OH)_2 + 3\,Na_2SO_4$$

ein basisches Salz gebildet hat. Da der Umschlag in konzentrierten Lösungen besser zu beobachten ist als in verdünnten Lösungen, wurde zunächst 0,5n Natronlauge verwendet. Bei den Versuchen der Tab. 1 wurde eine neutrale $CdSO_4$-Lösung auf 50 ml verdünnt, zum Sieden erhitzt und dann titriert. Der Niederschlag sitzt gut ab, so daß die Farbänderung in der überstehenden Lösung leicht zu erkennen ist.

Tabelle 1. *Titration von neutraler $CdSO_4$-Lösung mit 0,5 n NaOH-Lösung.*

Nr.	g Cd gegeben	g Cd gefunden	mittl. Fehler in %
1	0,1668	0,1662; 0,1666	— 0,24
2	0,2048	0,2042; 0,2038	— 0,39
3	0,2224	0,2227; 0,2215	— 0,14
4	0,2560	0,2560; 0,2540	— 0,39
5	0,2780	0,2789; 0,2759	— 0,22
6	0,4005	0,3983; 0,4006	— 0,26
7	0,4580	0,4621; 0,4571	+ 0,35
8	0,5560	0,5543; 0,5543	— 0,31
9	0,6008	0,6019; 0,5999	+ 0,02
10	0,6870	0,6833	— 0,54
11	0,8010	0,8013; 0,7992	— 0,10
12	1,0015	1,0006; 1,0001	— 0,12

Die Analysen weichen in einem ziemlich weiten Konzentrationsgebiet im Mittel meist um weniger als 0,4% vom richtigen Wert ab. Die Abweichung der Einzelbestimmung liegt unter 1%.

Die Versuche der Tab. 2 zeigen, daß man die besten Werte erhält, wenn zu Beginn der Titration etwa 50 ml Lösung vorliegen. Es scheint, daß weniger die Konzentration, als vielmehr das gleichbleibende Volumen für das Gelingen der Analyse wichtig ist.

Tabelle 2.

Nr.	Vol. ml	g Cd gegeben	g Cd gefunden	Fehler in %
13	30	0,4580	0,4553	— 0,59
14	50	0,4580	0,4564	— 0,35
15	100	0,4580	0,4630	+ 1,09

Liegen schwefelsaure $CdSO_4$-Lösungen vor, so wird erst die freie Säure bei Zimmertemperatur gegen Methylrot bestimmt und anschließend das

Cadmium bei Siedehitze gegen Kresolphthalein. Man kann die beiden Bestimmungen entweder in aliquoten Teilen durchführen, oder nach dem Umschlag von Methylrot in die gleiche Lösung Kresolphthalein geben und dann in der Hitze weiter titrieren. Der Umschlag von Kresolphthalein ist auch bei Gegenwart von Methylrot gut zu sehen.

Aus den Versuchen 16—21 der Tab. 3 geht hervor, daß die Konzentration an freier Säure nicht über 0,3 n liegen darf, offensichtlich beeinflussen die Sulfat-Ionen die Zusammensetzung des basischen Salzes, was sich auch aus den Versuchen 22—26 ergibt, bei denen Na_2SO_4 zugesetzt wurde. Auch hierbei erhält man nur bis zu einer Konzentration von 0,3 n richtige Werte.

Tabelle 3. *Titration von $CdSO_4$ bei Gegenwart von H_2SO_4 bzw. Na_2SO_4.*

Nr.	H_2SO_4-Konz.	g Cd gegeben	g Cd gefunden	mittl. Fehler in %
16	0,1 n	0,2760	0,2743; 0,2750	— 0,47
17	0,1 n	0,4580	0,4559; 0,4600	0
18	0,1 n	0,9160	0,9097; 0,9160	— 0,35
19	0,2 n	0,2760	0,2740; 0,2740	— 0,72
20	0,3 n	0,8056	0,8010	— 0,58
21	0,4 n	0,4005	0,3941	— 1,64
	Na_2SO_4-Konz.			
22	0,1 n	0,2760	0,2750	— 0,36
23	0,2 n	0,2760	0,2757; 0,2751	— 0,22
24	0,3 n	0,2760	0,2750	— 0,36
25	0,5 n	0,2760	0,2722; 0,2730	— 1,30
26	1 n	0,2760	0,2712	— 1,91

0,5 n NaOH-Lösung ergibt zwar scharfe Umschläge; um aber eine höhere Genauigkeit zu erzielen, wäre es wünschenswert, mit verdünnterer Lauge zu titrieren. Versuche mit 0,1 n Natronlauge ergaben, daß damit uneinheitliche Niederschläge schwankender Zusammensetzung erhalten werden. Mit 0,3 n NaOH-Lösung jedoch fällt gerade noch das reine basische Salz $3\,Cd(OH)_2 \cdot CdSO_4$ aus, wie die in Tab. 4 zusammengestellten Titrationen zeigen (50 ml neutrale $CdSO_4$-Lösung). Auch bei diesen Versuchen liegt der mittlere Fehler unter 0,4%.

Tabelle 4. *Titration von neutraler $CdSO_4$-Lösung mit 0,3 n Natronlauge.*

Nr.	g Cd gegeben	g Cd gefunden	mittl. Fehler in %
27	0,1112	0,1118; 0,1105; 0,1115	+ 0,09
28	0,1376	0,1373; 0,1371; 0,1380	— 0,09
29	0,1834	0,1839; 0,1821; 0,1828	— 0,26
30	0,2293	0,2308; 0,2285; 0,2299	+ 0,19
31	0,2710	0,2703; 0,2697; 0,2713	— 0,21
32	0,5420	0,5460; 0,5394	+ 0,13

In einer weiteren Versuchsreihe (Tab. 5) wurden schwefelsaure $CdSO_4$-Lösungen, bzw. neutrale Lösungen, denen Na_2SO_4 zugesetzt war, mit 0,3 n NaOH-Lösung titriert. Dabei erhält man, wie bei Verwendung von 0,5 n NaOH-Lösung, unzureichende Werte, wenn die Lösungen an H_2SO_4 oder Na_2SO_4 konzentrierter als 0,3 n sind. Der Niederschlag ist dann nicht mehr einheitlich kristallin, sondern bleibt zum großen Teil flockig.

Tabelle 5.

Nr.	H_2SO_4-Konz.	g Cd gegeben	g Cd gefunden	Fehler in %
33	0,05 n	0,2780	0,2776	— 0,15
34	0,1 n	0,2291	0,2285	— 0,26
35	0,15 n	0,2780	0,2772	— 0,29
36	0,3 n	0,2780	0,2770	— 0,36
37	0,5 n	0,2780	0,2742	— 1,00
	Na_2SO_4-Konz.			
38	0,05 n	0,1626	0,1620	— 0,37
39	0,05 n	0,2168	0,2170	+ 0,09
40	0,05 n	0,2703	0,2699	— 0,15
41	0,1 n	0,2703	0,2688	— 0,55
42	0,3 n	0,2703	0,2710	+ 0,26
43	0,5 n	0,1626	0,1601	— 1,55

Für die Titration von $CdSO_4$ mit Lauge ergibt sich aus diesen Versuchen folgende *Arbeitsvorschrift:* Die Lösung wird möglichst genau auf 50 ml verdünnt und zum beginnenden Sieden erhitzt. Nach Zusatz von 5—6 Tropfen o-Kresolphthalein wird in der Hitze langsam 0,3 n bis 0,5 n NaOH-Lösung zugegeben, und zwar etwa 1—2 ml weniger, als voraussichtlich verbraucht wird. Dann wird einige Minuten gekocht, bis die anfangs flockige Fällung kristallin zu werden beginnt. Nun wird langsam weiter titriert; der Niederschlag, der aus mikroskopisch kleinen, stark verwachsenen Prismen besteht, setzt sich gut ab, so daß der Umschlag leicht zu erkennen ist. Wenn die Lösung deutlich rot gefärbt ist, wird noch einmal kurz aufgekocht. Verschwindet dabei die Farbe, so muß weiter NaOH-Lösung zugegeben und wieder kurz aufgekocht werden, bis die Farbe bestehen bleibt. Längeres Kochen ist jedoch zu vermeiden, da dadurch das basische Salz langsam weiter hydrolysiert wird. Wesentlich für das Gelingen der Bestimmung ist, daß der Niederschlag nicht flockig, sondern kristallin ist. Um dies zu erreichen, ist besonders gegen Ende der Titration tropfenweises Zugeben der Lauge unter gutem Umschütteln nötig.

In schwefelsauren $CdSO_4$-Lösungen wird erst die freie Säure bei Zimmertemperatur gegen Methylrot neutralisiert, dann Kresolphthalein zugegeben und in der Hitze, wie oben beschrieben, titriert. Der Umschlag von Kresolphthalein ist neben Methylrot einigermaßen gut zu sehen. Man kann aber auch die Titration gegen Kresolphthalein in einem aliquoten Teil durchführen, der Umschlag des Indicators ist dann etwas deutlicher zu beobachten. Das Volumen der Lösung darf nach der Neutralisation der freien Säure nicht mehr als 70 ml betragen. Die besten Werte erhält man, wenn in 50 ml 100—500 mg Cd vorliegen und wenn die Konzentration der freien Säure nicht höher als 0,3 n ist.

Die Titration setzt voraus, daß Cadmium allein vorliegt; lediglich Alkalisulfat stört bis zu einer Konzentration von 0,3 n nicht.

Für die Bestimmung von $CdSO_4$ entspricht
1 ml 0,3 n NaOH-Lösung ... 22,482 mg Cd (log 35183); 1 ml 0,5 n NaOH .... 37,470 mg Cd (log 57368).

2. Titration von Cadmiumnitrat und -perchlorat.

Beide Verbindungen geben in verdünnter Lösung erst dann mit NaOH einen scharfen Umschlag gegen Kresolphthalein, wenn fast reines Cadmiumhydroxyd vorliegt. Der Niederschlag hat ziemlich genau die Zusammensetzung $CdX_2 : Cd(OH)_2 = 1 : 50$.

Zunächst wurden neutrale Cadmiumnitratlösungen mit 0,3 n NaOH-Lösung titriert. Wie die Versuche der Tab. 6 zeigen, ist es wieder am günstigsten, wenn 50 ml Lösung vorliegen. Der Fehler der Einzelbestimmung ist dann selten größer als 0,6%, der mittlere Fehler aus drei Titrationen stets kleiner.

Nach F. J. Coetzee[1] kann $Cd(NO_3)_2$ auch gegen Thymolphthalein (2 ml/100 ml Lösung) bei Temperaturen über 70° titriert werden, wobei der Umschlag dann erfolgt, wenn quantitativ Hydroxyd vorliegt. Zur Durchführung der Titration sind Blindproben erforderlich.

Tabelle 6. *Titration von neutraler $Cd(NO_3)_2$-Lösung mit 0,3 n NaOH-Lösung.*

Nr.	Vol. (ml)	g Cd gegeben	g Cd gefunden	mittl. Fehler in%
44	50	0,1110	0,1117; 0,1109; 0,1116	+ 0,36
45	50	0,1665	0,1665; 0,1673; 0,1672	+ 0,30
46	50	0,2220	0,2234; 0,2234; 0,2210	+ 0,32
47	50	0,2775	0,2781; 0,2781; 0,2791	+ 0,33
48	50	0,1566	0,1573	+ 0,45
49	100	0,1566	0,1578	+ 0,72
50	200	0,1566	0,1581	+ 0,95

Liegen salpetersaure Lösungen vor, dann wird erst die freie Säure gegen Methylrot neutralisiert und hierauf in der Hitze gegen Kresolphthalein entweder in der gleichen Lösung oder in aliquoten Teilen titriert (Tab. 7). Das Volumen der Lösung soll nach der Neutralisation der Salpetersäure nicht wesentlich über 50 ml sein. HNO_3 und Alkalinitrate sind bis zu ziemlich hohen Konzentrationen ohne Einfluß.

Statt mit 0,3 n NaOH-Lösung kann auch mit 0,1 n Natronlauge titriert werden (Tab. 8). Der Umschlag wird dabei zwar etwas unschärfer, ist aber noch gut zu erkennen, am besten in einem Volumen von etwa 50 bis 80 ml. Freie Salpetersäure und ebenso relativ hohe Konzentrationen von Alkali- und Erdalkalinitraten stören nicht wesentlich.

Auf die gleiche Weise kann Cadmiumperchlorat titriert werden, wobei der ausfallende Niederschlag annähernd die Zusammensetzung $Cd(ClO_4)_2 : Cd(OH)_2 = 1 : 50$ hat (Tab. 9). Am günstigsten erwies sich auch hier ein Volumen von etwa 50 ml.

Tabelle 7.

Titration von $Cd(NO_3)_2$ mit 0,3 n NaOH-Lösung bei Gegenwart von HNO_3 bzw. $NaNO_3$.

Nr.	HNO_3-Konz.	g Cd gegeben	g Cd gefunden	Fehler in %
51	0,05 n	0,2775	0,2772	— 0,11
52	0,15 n	0,1665	0,1665	0
53	0,15 n	0,2775	0,2796	+ 0,76
54	0,4 n	0,1665	0,1661	— 0,24
55	1 n	0,1665	0,1664	— 0,06
	$NaNO_3$-Konz.			
56	0,1 n	0,1665	0,1659	— 0,36
57	0,2 n	0,1665	0,1666	+ 0,06
58	2 n	0,1665	0,1662	— 0,18

Tabelle 8. *Titration von $Cd(NO_3)_2$ mit 0,1 n NaOH-Lösung bei Gegenwart von HNO_3 bzw. Nitraten.*

Nr.	Vol. ml	Konz. an Fremdelektrolyt	g Cd gegeben	g Cd gefunden	Fehler in %
59	50		0,0555	0,0556	+ 0,18
60	50		0,1109	0,1108	— 0,09
61	50		0,1664	0,1670	+ 0,36
62	50		0,2218	0,2230	+ 0,54
63	50		0,2773	0,2773	0
64	25		0,1664	0,1661	— 0,18
65	150		0,1664	0,1675	+ 0,66
66	200		0,1664	0,1674	+ 0,62
67	50	0,01 n HNO_3	0,1109	0,1104	— 0,49
68	50	0,01 n HNO_3	0,1664	0,1666	+ 0,12
69	50	0,02 n HNO_3	0,1109	0,1115	+ 0,54
70	50	0,02 n HNO_3	0,1664	0,1666	+ 0,12
71	50	0,03 n HNO_3	0,1664	0,1663	— 0,06
72	50	0,04 n HNO_3	0,1109	0,1104	— 0,49
73	50	0,2 n $NaNO_3$-Lösung	0,1664	0,1661	— 0,18
74	50	0,5 n $NaNO_3$- ,,	0,1664	0,1652	— 0,72
75	50	2 n $NaNO_3$- ,,	0,1664	0,1654	— 0,60
76	50	2 n KNO_3- ,,	0,1664	0,1650	— 0,84
77	50	0,1 m $Ba(NO_3)_2$- ,,	0,1664	0,1666	+ 0,12

Tabelle 9. *Titration von $(CdClO_4)_2$ mit 0,3 n NaOH.*

Nr.	Vol. (ml)	$HClO_4$ Konz.	g Cd gegeben	g Cd gefunden	mittl. Fehler in %
78	50		0,1023	0,1020	— 0,29
79	50		0,1535	0,1530; 0,1535	— 0,17
80	50		0,2046	0,2049; 0,2043	0
81	100		0,1535	0,1547; 0,1551	+ 0,90
82	50	0,03 n	0,1535	0,1534; 0,1536	0
83	50	0,06 n	0,1535	0,1524; 0,1529	— 0,55

Arbeitsvorschrift für die Titration von $Cd(NO_3)_2$ und $Cd(ClO_4)_2$ mit Natronlauge: Die Lösung wird auf etwa 50 ml verdünnt, zum Sieden erhitzt, mit 5—6 Tropfen Kresolphthalein versetzt und heiß mit 0,1 bzw. 0,3 n NaOH-Lösung titriert, bis die Flüssigkeit deutlich rot gefärbt ist. Es empfiehlt sich, 1—2 ml vor dem Umschlag noch einmal kurz aufzukochen; der Niederschlag ballt sich dann etwas zusammen und der Farbumschlag ist besser zu erkennen. Bei Gegenwart von freier Salpeter- oder Perchlorsäure wird erst gegen Methylrot neutralisiert und dann entweder in der gleichen Lösung nach Zusatz von Kresolphthalein in der Siedehitze das Cadmium bestimmt oder freie Säure und Cd in aliquoten Teilen ermittelt. Selbst relativ hohe Konzentrationen an HNO_3 und an Nitraten von Na, K und Ba stören die Titration praktisch nicht. Freie $HClO_4$ kann in geringer Konzentration anwesend sein. Unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des Niederschlags $CdX_2 : Cd(OH)_2 = 1:50$ entspricht für die Bestimmung von $Cd(NO_3)_2$ oder $Cd(ClO_4)_2$ 1 ml 0,1 n NaOH-Lösung ... 5,733 mg Cd (log 75838), 1 ml 0,3 n NaOH ... 17,199 mg Cd (log 23550).

3. Titration bei Gegenwart von Oxalat.

Cadmiumchlorid kann mit NaOH unter Bildung von $3\,CdCl_2 \cdot 5\,Cd(OH)_2$ reagieren, jedoch nur unter ziemlich eng gefaßten Bedingungen. Bei den Verhältnissen, wie sie in der Maßanalyse vorliegen, entsteht diese Verbindung nicht rein, so daß normalerweise kein scharfer Umschlagspunkt festgestellt werden konnte; die Schwankungen betrugen stets bis zu 5%.

Dagegen erhält man brauchbare Resultate, wenn man der $CdCl_2$-Lösung Natriumoxalat zusetzt. Es entsteht dann bei Zugabe von NaOH-Lösung die bisher nicht beschriebene Verbindung $CdC_2O_4 \cdot Cd(OH)_2$ in gut kristallisierter Form [Gefunden: 56,98% CdC_2O_4; 41,53% $Cd(OH)_2$; $CdC_2O_4 : Cd(OH)_2 = 1 : 0{,}997$].

Es zeigte sich allerdings, daß die Analysenwerte um rund 2% zu niedrig werden, wenn man mit dieser Verbindung rechnet; richtigere Werte erhält man unter der Annahme, daß durch 1 NaOH 1,02 Cd ausgefällt werden, wenn man also mit einem empirischen Faktor arbeitet. Bei den Versuchen der Tab. 10 wurden 5—25 ml gesättigte Natriumoxalatlösung zugegeben und dann wurde heiß mit 0,3 n NaOH-Lösung gegen Kresolphthalein titriert. Das Volumen soll etwa 75 ml betragen, die Menge des Cadmiums soll nicht wesentlich über 0,5 g sein.

In der nächsten Versuchsreihe (Tab. 11) wurden die Störungen durch freie Salzsäure und von NaCl untersucht. Nur bis zu einer Konzentration von 0,3 n HCl oder 0,3 n NaCl erhält man noch ausreichende Werte, darüber werden die Ergebnisse zu ungenau.

Bei Titrationen mit 0,1 n Natronlauge bekommt man aus neutralen Lösungen ebenfalls brauchbare, meist 0,5—0,7% zu hohe Werte, aber schon in 0,2 n Salzsäure treten deutliche Abweichungen auf.

Arbeitsvorschrift für die Titration von $CdCl_2$ mit NaOH-Lösung: Man verdünnt die Lösung auf etwa 75 ml und gibt 10—20 ml kalt gesättigte Natriumoxalatlösung zu. Das Gemisch wird zum Sieden erhitzt und heiß mit 0,3 n NaOH-Lösung gegen Kresolphthalein (5—6 Tropfen) titriert, bis die überstehende Lösung deutlich rot ist. Die Farbe darf beim kurzen Aufkochen nicht wieder verschwinden, andernfalls

Tabelle 10. *Titration von $CdCl_2$ mit 0,3 n NaOH-Lösung unter Zusatz von $Na_2C_2O_4$.*

Nr.	Vol. (ml)	$Na_2C_2O_4$ (ml)	g Cd gegeben	g Cd gefunden	Fehler in %
84	75	10	0,1244	0,1235	— 0,75
85	75	10	0,1866	0,1860	— 0,32
86	75	10	0,2386	0,2384	— 0,08
87	75	10	0,3110	0,3111	+ 0,03
88	75	10	0,6220	0,6312	+ 1,47
89	75	5	0,2488	0,2480	— 0,32
90	75	10	0,2488	0,2472	— 0,64
91	75	15	0,2488	0,2500	+ 0,48
92	75	25	0,2488	0,2500	+ 0,48
93	100	5	0,1821	0,1814	— 0,38
94	100	15	0,1821	0,1807	— 0,76
95	100	25	0,1821	0,1806	— 0,82
96	150	15	0,1821	0,1864	+ 2,36
97	200	15	0,1821	0,1871	+ 2,74
98	150	10	0,3110	0,3194	+ 2,70
99	200	10	0,3110	0,3250	+ 4,50

Tabelle 11. *Titration von $CdCl_2$ mit 0,3 n NaOH-Lösung unter Zusatz von $Na_2C_2O_4$ bei Gegenwart von HCl bzw. NaCl.*

Nr.	Vol. (ml)	$Na_2C_2O_4$ (ml)	HCl-Konz.	g Cd gegeben	g Cd gefunden	Fehler in %
100	75	15	0,1 n	0,1866	0,1864	— 0,11
101	75	20	0,1 n	0,2386	0,2376	— 0,42
102	75	20	0,2 n	0,2386	0,2384	— 0,09
103	50	10	0,3 n	0,1866	0,1879	+ 0,69
104	75	15	0,3 n	0,2386	0,2377	— 0,38
105	50	15	0,4 n	0,0607	0,0599	— 1,32
106	50	15	0,4 n	0,1821	0,1796	— 1,37
107	50	10	1 n	0,2488	0,2450	— 1,53
			NaCl-Konz.			
108	75	20	0,2 n	0,2488	0,2480	— 0,32
109	75	15	0,4 n	0,2386	0,2367	— 0,80
110	75	20	0,8 n	0,2386	0,2359	— 1,14
111	75	15	1 n	0,2386	0,2353	— 1,38

muß noch weiter NaOH zugegeben werden. Bei Gegenwart von freier Salzsäure wird erst in der Kälte gegen Methylrot neutralisiert und dann heiß gegen Kresolphthalein das Cadmium bestimmt; oder man kann Säure und Cd in aliquoten Teilen ermitteln. Auch in diesem Fall empfiehlt es sich, erst dann zum Sieden zu erhitzen, wenn die freie Säure neutralisiert ist. Das Volumen soll nach der Neutralisation nicht wesentlich mehr als 75 ml betragen; die Konzentration an HCl oder NaCl darf nicht über 0,3 n sein. Empirisch entspricht für die Bestimmung von $CdCl_2$ 1 ml 0,3 n NaOH-Lösung 34,40 mg Cd (log 53656).

Zusammenfassung.

Cadmiumsalze starker Säuren können mit Natronlauge gegen Kresolphthalein als Indicator in der Siedehitze titriert werden. Der Farbumschlag erfolgt bei Cadmiumsulfatlösungen, wenn sich $CdSO_4 \cdot 3Cd(OH)_2$ gebildet hat, bei $Cd(NO_3)_2$ und $Cd(ClO_4)_2$ erst, wenn fast reines Hydroxyd vorliegt. Die Bestimmung von $CdCl_2$ gelingt nur nach Zusatz von Natriumoxalat, wobei sich das basische Salz $CdC_2O_4 \cdot Cd(OH)_2$ bildet. Die Fehlergrenze beträgt bei Einhaltung der vorgeschriebenen Bedingungen für die Einzelbestimmung etwa $\pm$ 1%. Der Fehler des Mittelwertes aus 2—3 Titrationen ist meist nicht größer als $\pm$ 0,3%. Die Bestimmungen erreichen zwar nicht die Genauigkeit gravimetrischer Methoden, jedoch haben sie den Vorzug, daß man sie sehr schnell und mit einfachsten Mitteln ausführen kann.

Literatur.

[1] Coetzee, F. J.: J. Chem. Soc. (Lond.) **1951**, 997; vgl. diese Z. **135**, 419 (1952).

Dozent Dr. Georg Denk, Karlsruhe, Englerstraße 11.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz (Vorstand: Prof. Dr. A. Musil).

Über die analytische Verwendung von Trithiokohlensäure[1].

4. Die Bestimmung des Antimons.

Von

E. Gagliardi und W. Pilz.

(Eingegangen am 13. Mai 1952.)

Antimon in 3- oder 5wertiger Form läßt sich mit Natrium- oder Ammoniumtrithiocarbonat (T.T.Na bzw. $T.T.NH_4$) rasch quantitativ fällen. Bei Zugabe des Fällungsmittels zur Antimonlösung entsteht in der Kälte augenblicklich ein orange gefärbter Niederschlag. Erhitzt man die Lösung hierauf unter kräftigem Rühren, so flockt der Sulfidniederschlag aus und setzt sich nach Abstellen des Rührwerkes zu Boden, während die überstehende Flüssigkeit klar und farblos ist. Die rasche Fällung des Antimonsulfids durch die T.T.-Salze ist ein Vorzug dieser Fällungsmittel gegenüber dem Schwefelwasserstoff, denn mit H_2S wird erst durch etwa einstündiges Einleiten quantitative Sulfidabscheidung erzielt. Der Geruch nach Schwefelwasserstoff tritt bei Fällung mit T.T. — sofern man nicht einen zu großen Überschuß verwendet — wesentlich geringer auf als beim Einleiten von H_2S-Gas. Das rote Antimonsulfid wandelt sich bekanntlich beim Fällen mit H_2S in stark saurer Lösung rasch in die grau-

schwarze kristalline Modifikation um. Beim Fällen mit T.T.-Salz verläuft die Umwandlung langsamer, was mit dem Befund von LEHRMANN[2] in Einklang steht, wonach Fremdsalze schon in Konzentrationen von 0,1 n auf das Erreichen des schwarzen Sulfides verzögernd einwirken. Doch gelingt es auch hier bei Anwendung eines mechanischen Rührwerkes, höherer Temperatur und Säurekonzentration, in etwa 40—50 min die schwarze Form zu erreichen.

Experimentelles.

Fällungsmittel: Zur Fällung dient ein aus analysenreinen Reagenzien hergestelltes Natriumtrithiocarbonat der Kennzahl* KZ = 0,2/50 oder ein Ammoniumtrithiocarbonat der KZ = 1,0/60. Man bereitet die Lösungen wie folgt: In einer 10 Liter-Glasflasche mit Schliffstopfen wird verdünnte Natronlauge bzw. verdünnte Ammoniaklösung mit Schwefelkohlenstoff versetzt und die Lösung im Thermostaten bei 35° etwa 14 Tage lang stehen gelassen. Zwecks besserer Umsetzung wird einige Male durch ein bis auf den Boden der Flasche reichendes Glasrohr Luft eingeblasen. Schon nach kurzer Zeit färbt sich die Lösung orangerot und ist nach 4 Tagen für Antimonfällungen verwendbar.

Wie bei der Bestimmung des Molybdäns* muß die alkalische Reaktion des Fällungsmittels jeweils in Rechnung gestellt werden. Die zweite Ziffer der Kennzahl, der aktive Schwefel, ist hier jedoch von geringerer Bedeutung.

Antimonsalzlösungen: Kaliumantimonyltartrat, Antimontrichlorid oder Antimonpentachlorid wurden in Wasser bzw. Salzsäure gelöst, der Titer der Lösungen wurde gewichtsanalytisch durch Fällung mit H_2S und Wägung als Sb_2S_3 sowie maßanalytisch mit Bromat gestellt.

Die Bestimmung mit Trithiokohlensäure kann als schwarzes oder rotes Sulfid erfolgen. Man verwendet zur Fällung als rotes Sulfid zweckmäßig ein 600—800 ml Becherglas und fügt zur Antimonlösung, die 50—300 mg Sb enthält, Salz- oder Schwefelsäure bis zu den unten angegebenen Grenzen, fällt in der Kälte mit T.T.Na oder T.T.NH_4, erhitzt unter kräftigem Rühren auf 70°, stellt in ein Kühlbad und wartet, bis die Lösung die Temperatur des Leitungswassers angenommen hat. Dann filtriert man auf Filtertiegel A 2, wäscht mit reinem kalten Wasser aus, trocknet bei 105°, erhitzt in dem Asbestofen nach BILTZ[3] unter ständigem Durchleiten von CO_2 langsam auf 290° und verfährt weiter nach der Arbeitsvorschrift von BILTZ[3]. Vergleichsweise verwendeten wir auch den Aluminiumblock nach STOCK[4], jedoch entsprachen hier die Ergebnisse nicht den Erwartungen: die Fehler betrugen bis 1,5%, während sich im Asbestofen eine Genauigkeit von ± 0,4% erreichen ließ.

Auf Vollständigkeit der Fällungen mit Trithiokohlensäure wurde jeweils so geprüft, daß in die Filtrate Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde.

Wir machten die Beobachtung, daß Lösungen — warm filtriert — zwar ein farbloses Filtrat ergaben, mit Schwefelwasserstoff jedoch Gelbfärbung zeigten. Die Unterwerte betrugen so bis zu 1,3%. Es ist möglich,

* Vgl. dazu diese Z. **136**, 105 (1952).

daß die geringen, aber konstant auftretenden Unterwerte bei der Bestimmung des Antimons mit Thioacetamid[8] auf Warmfiltration zurückzuführen sind.

Die Bestimmung als schwarzes Sulfid ist unschwer mit hoher Genauigkeit durchführbar. Man verwendet zur Fällung ein 600—800 ml Becherglas, macht die Probe bis zu den angegebenen Grenzen sauer, fällt in der Kälte mit dem Natrium- oder Ammoniumsalz, erhitzt unter Rühren bis zum Sieden, wartet ab, bis sich die schwarze Modifikation gebildet hat und fällt mit weiterem Trithiocarbonat die noch in Lösung befindlichen Mengen Antimon, wobei die Zugabe bei 70—80° erfolgen soll. Diese Prüfung auf Vollständigkeit der Ausfällung hat sich als unbedingt notwendig erwiesen. Ist alles Antimon in schwarzes Sulfid übergeführt, kühlt man bis auf Zimmertemperatur ab und filtriert in Filtertiegel A 2. Gewaschen wird zunächst mit heißem Alkohol, dann gründlich mit Schwefelkohlenstoff und zum Schluß wieder mit Alkohol. Der Tiegel wird bei 105° in den Trockenschrank gestellt und nach Erreichen der Gewichtskonstanz gewogen. Für ganz exakte Bestimmungen empfiehlt sich auch hier die Verwendung eines Asbestofens.

Die schwarze Sulfidmodifikation ist auch durch Verweilen der Reaktionslösung am Wasserbad zu erhalten, jedoch ist der hierzu nötige Zeitaufwand ein größerer, als bei der vorher angegebenen Arbeitsweise. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt $\pm$ 0,3%.

Das Optimum der Säurekonzentration zur Fällung des Antimons als schwarzes Sulfid liegt zwischen 1 n und 2 n HCl (Titration des Filtrates gegen Methylrot). Zum Erreichen der orange gefärbten Modifikation darf die Lösung höchstens bis zu 2,0 n salzsauer sein.

Tabelle 1. *Bestimmung von Antimon als schwarzes Sulfid nach Fällung als rote und schwarze Modifikation mit T.T.*

Sb gegeb. mg	Sb gef. mg	Fehler mg	Fehler %	Modifikation*
150,7	151,0	+ 0,3	+ 0,23	S
122,5	122,8	+ 0,3	+ 0,28	S
120,2	120,1	— 0,1	— 0,08	S
141,3	141,6	+ 0,3	+ 0,25	S
197,0	196,6	— 0,4	— 0,23	S
133,5	134,1	+ 0,6	+ 0,42	R
201,1	201,8	+ 0,7	+ 0,35	R
108,2	108,9	+ 0,7	+ 0,68	R
151,0	151,5	+ 0,5	+ 0,36	R
175,8	176,2	+ 0,4	+ 0,27	R

* S = schwarze Modifikation. R = orangefarbige Modifikation.

Die maßanalytische Bestimmung von Antimon(III)-salzen läßt sich mit großer Genauigkeit nach der Methode von St. Györy[5] mit Kaliumbromat als Titerlösung durchführen.

Schwierigkeiten stellten sich insofern ein, als Sb_2S_3, nach Auflösen in HCl und mit Bromat maßanalytisch bestimmt, Überwerte von bis zu 2% ergeben kann. Ob dies durch niedere Schwefeloxyde[6] oder kleine Reste von Schwefelwasserstoff bedingt ist, lassen wir dahingestellt. Befriedigende Werte werden bei Einhaltung folgender Arbeitsweise erhalten: das gefällte Antimontrisulfid wird vom Filter in einen 500 ml-Stehkolben gespült und so viel konzentrierte Salzsäure zugegeben, daß die Lösung an HCl etwa 4 n wird. Das Gesamtvolumen betrage etwa 200—300 ml. Nach Zugabe von 2—4 g Ammoniumchlorid kocht man 20—30 min, läßt auf 50—60° abkühlen und titriert zweckmäßig mit 0,05 n $KBrO_3$ gegen Methylrot als Indicator. Die Resultate fallen zumeist um ein Geringes zu hoch aus, eine Erscheinung, die sowohl bei Fällung des Antimons mit Thioformamid[7], wie auch mit Thioacetamid[8] beobachtet wurde. Die Resultate zeigen eine durchschnittliche Genauigkeit von + 0,4%.

Tabelle 2. *Maßanalytische Bestimmung von mit Trithiocarbonat gefälltem Antimonsulfid nach dem Lösen in HCl.*

Sb gegeb. mg	Sb gef. mg	Fehler mg	Fehler %
120,5	121,1	+ 0,6	+ 0,50
155,4	156,0	+ 0,6	+ 0,40
231,0	231,8	+ 0,8	+ 0,35
185,9	186,2	+ 0,3	+ 0,10
139,4	139,8	+ 0,4	+ 0,30

Genauere Werte erhält man, wenn das Sulfid in Schwefelsäure gelöst wird. Der Zeitaufwand hierzu ist jedoch ein größerer als beim Lösen in Salzsäure. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt, Salzsäure zugegeben und wie üblich titriert. Antimon(V)-Lösung wurde nach Fällung mit Trithiocarbonat jeweils bei 105° in den Trockenschrank gestellt und dann im Asbestofen weiterbehandelt. Gewogen wurde als Sb_2S_3 Von der Wiedergabe der Analysenzahlen kann abgesehen werden, da die Fehlergrenzen in der gleichen Größenordnung liegen, wie bei der gewichtsanalytischen Bestimmung von Antimon(III).

Arbeitsvorschrift. Man versetzt die zu bestimmende Antimonlösung mit bis zu 200 ml Wasser, gibt Salzsäure oder Schwefelsäure zu und fällt in der Kälte mit T.T.Na bzw. T.T.NH_4. Dabei ist auf die alkalische Reaktion des Fällungsmittels zu achten. Dann erwärmt man unter kräftigem Rühren auf 70°, nimmt vom Feuer, kühlt auf die Temperatur des Leitungswassers ab und filtriert auf Filtertiegel A_2. Gewaschen wird mit reinem kalten Wasser. Nach Trocknung bei 105° zur Entfernung der Hauptmenge des Wassers stellt man den Tiegel in einen Asbestofen nach Biltz und erhitzt langsam unter beständigem Durchleiten von CO_2 auf 290°. Es wird im Gasstrom erkalten gelassen und das Sb_2S_3 gewogen.

Zur Fällung der schwarzen Modifikation versetzt man ebenfalls in der Kälte mit T. T. Na oder T. T. NH_4, erwärmt jedoch zum Sieden. Hier ist ein mechanisches

Rührwerk unentbehrlich. Man beläßt in der Nähe der Siedetemperatur und wartet zu, bis das orange gefärbte Sulfid in die schwarze Modifikation übergegangen ist. Dann läßt man auf ca. 70° abkühlen und setzt weiter Trithiocarbonat zu. Diesen Vorgang wiederholt man, bis auf Zusatz von Fällungsmittel keine Sulfidabscheidung mehr erfolgt. Dann läßt man auf die Temperatur des Leitungswassers abkühlen und filtriert auf A 2. Gewaschen wird mit heißem Alkohol, gründlich mit Schwefelkohlenstoff und zum Schluß mit Alkohol. Nach dem Trocknen bei 105° bis zur Gewichtskonstanz wird Sb_2S_3 ausgewogen.

Zur maßanalytischen Bestimmung fällt man das orange gefärbte Sulfid, spült den auf Papier filtrierten Niederschlag in einen 500 ml-Stehkolben, macht mit konz. Salzsäure 4 n sauer und fügt 2—4 g Ammoniumchlorid zu. Nach 20—30 min langem Kochen läßt man auf 60° abkühlen und titriert in bekannter Weise mit Kaliumbromat gegen Methylrot als Indicator.

Zusammenfassung.

Es werden die Fällung und Bestimmung des Antimons mit Trithiocarbonat und die Herstellung des Fällungsmittels beschrieben. Die Fällung ist als orangefarbenes und schwarzes Sulfid möglich. Dabei ist der Zeitaufwand zum Erreichen des orange gefärbten Sulfides ein wesentlich kleinerer, als bei Fällung mit gasförmigem Schwefelwasserstoff. Die zulässige Säurekonzentration beträgt bis zu 2 n HCl. Eine maßanalytische Bestimmung nach Lösen des Trisulfides in HCl und H_2SO_4 wurde durchgeführt.

Literatur.

[1] 3. Mitteilung: Gagliardi, E., u. W. Pilz: diese Z. **136**, 103 (1952). — [2] Lehrman, L.: J. physic. Chem. **35**, 2763 (1931). — [3] Biltz, H., u. W. Biltz: Ausführung quantitativer Analysen, 5. Aufl., S. 94. — [4] Biltz, H., u. W. Biltz: Ausführung quantitativer Analysen, 5. Aufl., S. 96. — [5] György, St.: diese Z. **32**, 415 (1893). — [6] vgl. Pilz, W.: Mh. Chem. **83**, 471 (1952), Fußnote 23. — [7] Musil, A., u. E. Gagliardi: Mh. Chem. im Druck. — [8] Flaschka, H., u. H. Jakobljevich: Analyt. Chim. Acta **4**, 252 (1950); vgl. diese Z. **132**, 281 (1951).

Dr. E. Gagliardi, Institut für anorg. und analyt. Chemie der Universität Graz, Graz, Universitätsplatz 1.

Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Freien Universität Berlin.

Zum Nachweis von Wismut in biologischem Material.

Von

K. Gemeinhardt und G. F. Rangnick.

(Eingegangen am 19. Mai 1952.)

Um den Wismutgehalt in Sektionsmaterial (Leber, Niere) zu bestimmen, wurde u. a. die von A. O. Gettler und S. Kaye[1] angegebene Methode zur Bestimmung von Quecksilber, Wismut, Antimon und Arsen in biologischem Material mit gutem Erfolg angewendet. Durch Einsicht

der Originalarbeit wurde festgestellt, daß die im Referat in dieser Zeitschrift[1] gemachte Angabe, es sei hierfür ein Kupferdrahtnetz von einer Länge von 20 Maschen zu verwenden, auf einem Irrtum beruht. Die Originalarbeit schreibt vielmehr eine Kupfer*spirale* vor, hergestellt aus einem Kupferdraht von einem Durchmesser von 20 gauge (etwa 0,812 mm), der zehnmal dicht und fest um einen Glasstab gewickelt wird. Ferner wird als wichtig angegeben, die Spirale vor Beginn der Untersuchung gründlich mit Alkohol und Äther zu waschen.

Die von uns durchgeführten Wismutbestimmungen nach dieser Methode ließen folgende Technik in der Behandlung der Kupferspirale als unbedingt notwendig erkennen: Die Cu-Spirale darf vor Beginn der Bestimmung *auf keinen Fall* durch Erhitzen und Abkühlen in Methanol oxydfrei gemacht werden, da es sonst beim Schütteln der Spirale mit Natriumsulfit/Salpetersäure stets zur Bildung von Kupfer(II)-nitrat kommt, welches dann mit dem Chinin-KJ-Reagens ebenfalls eine Braunfärbung und Fällung ergibt. Der Glühprozeß bewirkt scheinbar eine starke Aktivierung der Spiralenoberfläche, die es der Salpetersäure trotz Anwesenheit von Sulfit ermöglicht, mit dem Kupfer in Reaktion zu treten.

Aus diesem Grunde ist es auch notwendig, vor jeder erneuten Wismutbestimmung die Spirale im *Blindversuch* auf eine etwaige Reaktion mit dem Chinin-KJ-Reagens durch Eigenreaktion bzw. Wismutreste von der vorigen Bestimmung zu untersuchen. Die im Laufe der Wismutbestimmung notwendigen Standardsuspensionen von Chinin-Wismut-Jodid stellten wir wie folgt her: In 6 Reagensgläser gibt man je 1 ml der 5%igen Natriumsulfitlösung und je 1 ml 15%ige Salpetersäure.

Dann erfolgt die Zugabe der entsprechenden Wismutmengen. Zu diesem Zweck wird eine Lösung hergestellt, die 0,2321 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\ H_2O$ in 1000 ml Wasser enthält. (Das Wismutnitrat wurde in 5 ml 65%iger Salpetersäure gelöst und dann mit Aqua dest. auf 1000 ml aufgefüllt.)

Diese Eichlösung enthält in 1 ml 0,100 mg metallisches Wismut. Die oben hergestellten Ansätze erhielten nun folgende Mengen der Eichlösung zugesetzt:

Probe 1:	1,0 ml	Eichlösung	+	0,0 ml	Wasser	=	0,100 mg	Wismut
Probe 2:	0,7 „	„	+	0,3 „	„	=	0,070 „	„
Probe 3:	0,4 „	„	+	0,6 „	„	=	0,040 „	„
Probe 4:	0,2 „	„	+	0,8 „	„	=	0,020 „	„
Probe 5:	0,1 „	„	+	0,9 „	„	=	0,010 „	„
Probe 6:	0,0 „	„	+	1,0 „	„	=	0,000 „	„

In jedem Falle sind die 6 Testansätze auf ein Volumen von 3 ml gebracht worden. Dann erfolgte die Zugabe von je 1 ml des Chinin-KJ-Reagenses und durch Schütteln der Reagensgläser gleichmäßige Verteilung.

Durch einstündiges Kochen des gut zerkleinerten Untersuchungsgutes mit der Kupferspirale in Salzsäurelösung nach der Methode von A. O.

Gettler und S. Kaye gelang es uns, mit guter Übereinstimmung in je 20 bzw. 10 g Leber 0,467 mg% Bi und in je 10 g Niere 0,833 mg% Bi festzustellen.

Literatur.

[1] Gettler, A. O., and S. Kaye: J. Labor. a. Clin. Med. **35**, 146 (1950); vgl. diese Z. **132**, 448 (1951).

Prof. Dr. K. Gemeinhardt, Berlin-Dahlem, Königin-Luise-Straße 2—4.

Berichte über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur. Gerhart Jander und Hildegard Wendt: *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie (mit Ausnahme der quantitativen Analyse).* XI, 344 Seiten mit 38 Abbildungen und einer mehrfarbigen Spektraltafel. Verlag S. Hirzel, Leipzig 1952. Preis Ganzleinen DM 15,—.

Das Buch ist die Fortentwicklung des zuletzt in 7. Auflage erschienenen Lehrbuches für das anorganisch-chemische Praktikum, ist jedoch so stark verändert und erweitert worden, daß praktisch ein neues Lehrbuch entstanden ist. Es soll der Ausbildung des Berufschemikers dienen und ist daher in allen Teilen auf den neuesten Stand der Erkenntnisse gebracht. Vor allem haben die Kapitel über die chemische Bindung und über die Komplexsalze eine wesentliche Ausgestaltung erfahren. In analytischer Hinsicht ist die Ausweitung des Nachweises der „selteneren" Elemente bemerkenswert. Sie werden nunmehr sofort im Zusammenhang mit dem einfacheren Anlysengang abgehandelt, um damit ihre oft große wirtschaftliche Bedeutung zu betonen. Hingewiesen sei in diesem Zusammenhang darauf, daß z. B. auch ein Trennungsgang für Anionen ausgearbeitet wurde. Die von E. H. Riesenfeld eingeführte Verbindung zwischen präparativem und analytischem Arbeiten ist beibehalten worden, doch ist die Zahl der Versuche wesentlich vermehrt, die Elemente Gallium, Indium, Niob, Tantal, Germanium und Palladium wurden neu aufgenommen. Damit ist zur Schulung unseres Nachwuchses an Chemikern ein Werk entstanden, das besondere Beachtung verdient.

Wilhelm Biltz—Werner Fischer: *Ausführung qualitativer Analysen anorganischer Analysen.* 11. weitgehend umgearbeitete und erweiterte Auflage. XII, 189 Seiten mit 13 Abbildungen und 1 Tafel. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K. G., Leipzig 1952. Preis geb. DM 10,50.

Die neue Auflage ist weitgehend verändert und umgearbeitet sowie in allen Teilen auf den neuesten Stand gebracht. Doch ist auch weiterhin die in vielen Auflagen bewährte Art der Darstellung erhalten geblieben. Sie baut auch in der neuen Auflage auf der experimentellen Einführung in die anorganische Chemie von H. Biltz, W. Klemm und W. Fischer auf, jedoch ist die Einteilung des Stoffes ohne Frage didaktisch klarer und straffer. Nach einleitenden Ausführungen und einer Besprechung der Vorbereitung der Probe wird zunächst wie früher die Analyse auf trocknem Wege erörtert. Dann folgt ein Kapitel über die Vorbereitung zur

Analyse auf nassem Wege, in dem sich ausführliche Angaben über das Auflösen, das Aufschließen und über Nachweisverfahren auf nassem Wege befinden. Daran schließt sich als 1. Teil des Nachweises der Metalle ein einfacher Analysengang auf nassem Wege, der aus didaktischen Gründen sich auf die Schulanalyse beschränkt. Dabei wird mit besonderer Sorgfalt auf Fehler und Störungen bei den einzelnen Reaktionen eingegangen. Nach einem bewußt kürzer gehaltenen Abschnitt über den Nachweis der Nichtmetalle folgt ein sehr sorgfältig durchgearbeitetes Kapitel über die Auffindung der „selteneren" Elemente, das überall die große persönliche Erfahrung des Verfassers auf diesem Gebiet erkennen läßt. Zum Schluß wird noch über Sonderaufgaben der qualitativen Analyse berichtet. Behandelt wird z. B. die Feststellung der Wertigkeitsstufen, die Spurenanalyse und das Vorgehen in besonderen Fällen, um dem Benutzer des Buches zu zeigen, wie abweichend von dem üblichen Analysengang vorgegangen werden kann. So liegt eine in jeder Weise ausgezeichnete Darstellung vor, die sicherlich zu den vielen Benutzern der früheren Auflagen zahlreiche neue Freunde gewinnen wird. A. Gehring.

Spektralanalyse. *Zur spektrographischen Bestimmung von Calcium, Aluminium und Eisen in Magnesit* bringen R. E. Mosher, E. J. Bird und A. J. Boyle[1] die Lösung der Probe in ein Porzellanschiffchen. In die Lösung taucht der untere Teil einer kreisförmigen Scheibenelektrode aus reinster Kohle, die mit 4 Umdrehungen je Minute rotiert. Über die Scheibenelektrode ist eine feststehende Graphitstab-Elektrode angeordnet. Die durch die Scheibenelektrode mitgeführte Lösung wird im hochgespannten Funken zwischen den Elektroden verdampft. — Man versetzt 1 g Magnesit oder Brucit mit 20 ml Salzsäure (1:1) und 2 ml Nickellösung mit einem Gehalt von 500 mg Nickel als Chlorid im Liter, verdampft vorsichtig bis zur beginnenden Trockne, versetzt den Rückstand mit 10 ml 5%iger Salzsäure und bringt die Lösung in das Porzellanschiffchen. Zur Herstellung der Eichkurven benutzt man ein Lösungsgemisch, das im Liter 37,40 g Mg, 1,67 g Ca, 0,86 g Fe, 0,35 g Al enthält. 10 ml dieser Lösung werden mit 2 ml $NiCl_2$-Lösung und 10 ml konz. Salzsäure versetzt, dann fügt man stufenweise gesteigerte Mengen von Lösungen der Einzelsalze zu und nimmt die Spektren auf. Man erhält so Eichkurven für jedes einzelne Element. Zu den Messungen dienten folgende Linien: Fe 3067,224, Al 3082,155, Ca 3181,275, 3158,869, Mn 2605,688, Cu 3247, 540, Ni 3050,819 Å. In 6 Analysen eines Magnesits stimmen die von den Verfassern mitgeteilten Werte für Aluminium (0,11% Al_2O_3) vollständig überein, für Eisen (0,8% Fe_2O_3) betragen die Abweichungen vom Mittel bei einen herausfallenden Wert 0,01—0,02%, für Calcium (3,3%) etwa $\pm$ 0,2%. H. Zellner.

J. P. Pagliassotti und F. W. Porsche[2] beschreiben ein Verfahren zur *spektrographischen Bestimmung von Phosphor in Schmieröl durch Lösungsanregung.* Die Verfasser benutzen dazu ebenfalls die Methode, daß ein Graphitscheibchen mit horizontaler Achse so in dem Schmieröl rotiert, daß die untere Hälfte in das Öl eintaucht, während die obere benetzte Seite als untere Elektrode in der Analysenfunkenstrecke dient. Die obere Elektrode bildet ein Graphitstab. Zur Verfahrenseichung werden zunächst Standardproben hergestellt, die in abgestuften Mengen 0,1% Mangan und 0,9% Lithium, beide als Naphthenate, enthalten. Zur Anregung dient ein gleichgerichteter Hochspannungsfunken; die obere Elektrode wird als Kathode geschaltet. Die Auswertung der Spektren erfolgt in der üblichen Weise über Eichkurven nach Anwendung einer Untergrundkorrektur. Die Genauigkeit des Verfahrens liegt in der Größenordnung von 5%.

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1514 (1951). Wayne University, Detroit 1, Mich.

[2] Analytic. Chemistry **23**, 198 (1951). Standard Oil Co. (Indiana), Whiting, Ind.

Die Isolierung von Linien des Quecksilberbogens durch Filter wird durch J. W. Nicholas und F. F. Pollak[1] beschrieben. Die Arbeit beschränkt sich aber lediglich auf die in England hergestellten Filter und geht auf die Filter aus Corning-Glas und Jenaer Glas sowie auf Interferenzfilter nur am Rande ein. An Hand zahlreicher Spektren werden die Möglichkeiten der Isolierung einzelner Linien gezeigt und einige Filterkombinationen angegeben. Unter anderem werden hierzu auch selbst hergestellte Gelatinefilter verwendet, die die Verfasser zwischen Glasplatten einkitten. J. van Calker.

Flammenphotometrie. *Die Bestimmung des Gesamt-Kaliums und -Natriums in Sandböden mit dem Flammenphotometer* beschreibt N. Gammon jr.[2]. Er gibt eine genaue Arbeitsvorschrift für den NH_4Cl-Aufschluß unter Zusatz von Calciumcarbonat nach Lawrence Smith und die anschließende Verarbeitung des Analysengutes. Der schließlich übrigbleibenden Lösung wird Lithium als Bezugselement zugesetzt und die Analyse in einem Perkin-Elmer-Flammenphotometer durchgeführt. Ein Vergleich mit chemisch gewonnenen Analysenwerten zeigt, daß diese innerhalb $\pm$ 5% mit den flammenphotometrischen Ergebnissen übereinstimmen.

Eine ähnliche Aufgabe wie im vorbeschriebenen Fall liegt auch bei der *Schnellbestimmung von Natrium und Kalium in Gesteinen und Mineralien durch Flammenphotometrie* vor, die G. H. Osborn und H. Johns[3] beschreiben. Hier handelt es sich um Untersuchungsmaterialien sehr vielfältiger Zusammensetzung, deren zahlreiche Bestandteile die Na- und K-Bestimmung stören. Deshalb untersuchen die Verfasser im einzelnen die Intensitätsbeeinflussung durch 1%ige Lösungen von Ammonium-, Cu-, Zn-, Cd-, Mg-, Fe-, Co-, und Nickel-Chlorid, sowie durch Ag-, Al-, Pb-, Ce-, La- und Uran-Nitrat, die alle eine etwa 20%ige Intensitätsverminderung der D-Linien bewirken. Barium- und Calcium-Chlorid drücken die Intensität um etwa 15%, während Li und K keinen Einfluß haben. Um nun Lösungen des Anlysenmaterials mit reinen Standardproben vergleichen zu können, werden diese solange mit Natronlauge verdünnt, bis sich ein linearer Zusammenhang zwischen Verdünnung und Intensitätsänderung zeigt. Dies wird als Hinweis dafür angesehen, daß die bei höheren Konzentrationen störenden Fremdelemente unwirksam geworden sind. Mit diesem empirischen Verfahren werden Analysen ausgeführt, die mit chemischen Bestimmungen für viele Zwecke hinreichende Übereinstimmung zeigen und den Vorteil der großen Material- und Zeitersparnis haben.

Die Bestimmung von Natrium und Kalium in Lithiummetall mit dem Flammenphotometer behandeln W. R. Inman, R. A. Rogers und J. A. Fournier[4]. Diese Untersuchungen sind wichtig wegen der zunehmenden Verwendung von Lithium in Leichtmetall-Legierungen und der Störungen durch Verunreinigungen mit Natrium und Kalium. Die Verfasser verwenden das Perkin-Elmer-Flammenphotometer, Modell 52A, mit Propanbrenner. Kalium wird bestimmt mit einer rotempfindlichen Photozelle, während für Natrium eine blauempfindliche Zelle verwendet wird. Für die Analyse dienen Eichkurven, die mit Hilfe sorgfältig hergestellter Stammlösungen aufgenommen werden. Man kann noch Kalium- oder Natriumgehalte bis zu 0,001% herunter bestimmen. Bemerkenswert sind die erheblichen Störungen der Natrium- und Kaliumbestimmung durch die großen

[1] Analyst (Lond.) **75**, 662 (1950). Silver End, Witham, Essex.

[2] Soil Sci. **71**, 211 (1951). Flo ida Agricultural Experiment Station.

[3] Analyst (Lond.) **76**, 410 (1951). The British Drug Houses Limited, Laboratory Chemicals Group Poole Dorset.

[4] Analytic. Chemistry **23**, 482 (1951). Dept. of Mines and Technical Surveys, Ottawa, Canada.

Lithiummengen. Die Eichkurven sind daher keine geraden Linien und es muß eine genügende Zahl von Eichpunkten bestimmt werden, um den Kurvenverlauf genau feststellen zu können. Die Verfasser rechnen mit Genauigkeiten von etwa 2% des jeweiligen Gehaltes.

In einer Arbeit über ein *einfaches Flammenphotometer für Arbeiten mit Bezugselement und Bemerkungen über einige neue Flüssigkeitsspektralfilter* beschreiben A. M. Robinson und T. C. J. Ovenston[1] eine Anordnung, die den vorstehend mehrfach beschriebenen Apparaturen weitgehend entspricht: Das Licht einer durch die Analysensubstanz gefärbten Flamme fällt durch zwei Linsen- und Spektralfilter-Kombinationen auf zwei gegeneinander geschaltete Photozellen. An einem, als Nullinstrument geschalteten Galvanometer kann das Belichtungsverhältnis und damit das Konzentrationsverhältnis abgelesen werden. Von den verwendeten Flüssigkeits- und Gelatinefiltern werden die Herstellungsvorschriften und die Transmissionskurven angegeben.

Das in der vorstehend referierten Arbeit behandelte Problem wird auch von C. L. Fox jr.[2] in einer Untersuchung über ein *Flammenphotometer mit festem Bezugselement* bearbeitet. Hierbei wird Lithium als Bezugselement, sowohl für Kalium als auch für Natrium verwendet. Zur spektralen Isolierung der Linien dienen optische Filterkombinationen. Zur Bestimmung von *Kalium und Natrium in biologischen Substanzen, wie Plasma, Urin, Magensaft* usw. werden diese mit destilliertem Wasser verdünnt und mit bestimmten Mengen einer Lithiumnitrat-Stammlösung vermischt. Die Anregung erfolgt dann nach Zerstäubung in der Flamme eines Mecker-Brenners. Dieser wird so angeordnet, daß sein Licht über 2 Spiegel- und Linsensysteme auf 2 Photozellen fällt. Im Strahlengang vor der einen Photozelle befindet sich ein Filter für Lithium-Licht; in den Strahlengang zu der zweiten Zelle können wahlweise Filter für Natrium- oder für Kalium-Licht eingesetzt werden. Die Photozellen sind dann in bekannter Weise gegeneinander geschaltet, und an einem Galvanometer kann das Belichtungsverhältnis und damit über eine Eichung auch das Mengenverhältnis, bezogen auf Lithium, abgelesen werden.

Bei flammenphotometrischen Untersuchungen mit Monochromator und Photozelle war es bisher nicht möglich, *gleichzeitig* mit der Intensität der Linien des zu bestimmenden Elementes auch die eines Bezugselementes zu messen. R. H. Heidel und V. A. Fassel[3] beschreiben nun ein *Instrument zur Flammenphotometrie mit Bezugselement*. Dieses besteht im wesentlichen darin, daß an dem Monochromator 2 Austrittsspalte angebracht werden. Sie werden so angeordnet, daß aus dem einen die Linie des Analysenelementes und aus dem anderen die des Bezugselementes austreten kann. Ihre Intensität wird dann mit 2 Photoelektronenvervielfachern gemessen. Die Verfasser beschreiben die Anwendung des Gerätes zur Bestimmung des Gehaltes von *Calcium in seltenen Erden*, unter Verwendung der Ca-Linie 4227 ÅE. Mangan dient als Bezugselement mit den Linien 4031-3-4 ÅE. Das Analysenverfahren arbeitet auf der Grundlage von Eichkurven, die mit Hilfe von Standardeichlösungen aufgestellt werden.

Auch J. Smith, C. T. J. Alkemade und J. C. M. Verschure[4] liefern *einen Beitrag zur Entwicklung der flammenphotometrischen Bestimmung von Natrium und*

[1] Analyst (Lond.) **76**, 416 (1951). Admiralty Materials Laboratory Holton Heath, Poole, Dorset.

[2] Analytic. Chemistry **23**, 137 (1951). Columbia University, New York, N. Y.

[3] Analytic. Chemistry **23**, 784 (1951). Institute for Atomic Research, Iowa State College, Ames, Iowa.

[4] Biochim. et Biophysica Acta **6**, 508 (1951). Physikal. Labor. u. Biochem. Labor. der medizin. Kliniken, Universität Utrecht (Holland).

Kalium in Blutserum. Auch in dieser Arbeit werden die Grundlagen der Verfahren, wie in den vorstehend referierten Abhandlungen geschildert. Das von den Verfassern benutzte Verfahren bietet insofern Besonderheiten, als hier der Strahlengang von der Flamme zur Photozelle periodisch unterbrochen wird und so der Photostrom mit einem Wechselstromverstärker verstärkt und dann mit einem Wechselstromgalvanometer gemessen werden kann. Das zu untersuchende Serum wird mit 5%iger Trichloressigsäure auf das Zehnfache verdünnt. Dabei fällt das Eiweiß aus und kann abfiltriert werden. Das Filtrat wird in einem Brenner mit einer Acetylen-Luftflamme zum Leuchten angeregt und die Na- oder auch die Ca- und Li-Linien durch Filter isoliert. Die Bestimmung gelingt unter Verwendung von 0,05 ml Blutserum mit einer Genauigkeit von 2%. Die Verfasser diskutieren die Fehlerquellen, die durch den durch die Trichloressigsäure verursachten Chlorüberschuß günstig beeinflußt werden.

Auch V. Leppänen und O. Forsander[1] behandeln die *flammenphotometrische Bestimmung von Kalium und Natrium in biologischen Flüssigkeiten.* Die allgemein gehaltene Arbeit geht auf die verschiedenen Verfahren ein und diskutiert insbesondere die direkte Messung mit einer Photozelle sowie das genauere Verfahren mit Bezugselement und Messung mit 2 Photozellen. Fehlerquellen und Genauigkeit der Verfahren werden eingehend behandelt.

J. A. Ramsay[2] behandelt *die Bestimmung von Natrium in kleinen Flüssigkeitsmengen mit dem Flammenphotometer.* Auch er beschreibt zunächst die verschiedenen Verfahren der Flammenphotometrie und diskutiert ihre Anwendbarkeit auf sehr kleine Substanzmengen. Dieses Problem wird dann in folgender Weise sehr elegant gelöst. Ein kleines Flüssigkeitsvolumen in der Größenordnung von 10^{-3} mm³ wird mit einer Capillarpipette aufgenommen, auf einen Platindraht übertragen und eingetrocknet. Der Platindraht wird dann in eine Flamme gebracht, deren Licht auf den Spalt eines Spektrometers fällt. Die aus dem Austrittsspalt austretenden D-Linien fallen auf die Kathode eines Elektronenvervielfachers, dessen Strom mit einem integrierenden Gerät gemessen wird. Das Gerät wird mit bekannten Natriumlösungen geeicht, die in der gleichen Weise, wie oben für die Analysenprobe beschrieben, behandelt werden. Die Auswertung erfolgt über Eichkurven. Bei reinen Natriumchloridlösungen im Konzentrationsbereich zwischen 0,05 und 2% beträgt der mittlere Fehler der Methode etwa 3% des Gehaltes. Bei Anwesenheit von Fremdsubstanzen wurden systematische Fehler von mehr als 7,7% beobachtet.

Ultrarotspektroskopie. A. R. Philpotts, W. Thain und P. G. Smith[3] behandeln *einen Einfluß der begrenzten Spaltbreite auf Absorptionsmessungen im Ultraroten.* An Hand experimenteller Untersuchungen können die Verfasser scheinbare Änderungen der optischen Dichte in Abhängigkeit von der Spaltbreite beobachten, aus denen sich ergibt, daß Absorptionsmessungen, die mit unterschiedlicher Spaltbreite an verschiedenen Apparaturen ausgeführt wurden, nicht miteinander verglichen werden dürfen. Dieser Befund kann auch theoretisch begründet und ein Umrechnungsverfahren angegeben werden, auf Grund dessen auch die mit verschiedenen Geräten gewonnenen Meßergebnisse vergleichbar sind.

Das in der vorstehend referierten Abhandlung enthaltene Problem behandelt auch D. Z. Robinson[4] in einer Arbeit über *die quantitative Analyse mit Ultrarot-*

[1] Scand. J. clin. a. laborat. invest. **3**, 33 (1951).

[2] J. of exper. Biol. **27**, 407 (1950).

[3] Analytic. Chemistry **23**, 268 (1951). The Distillers Co., Ltd., Great Burgh Epsom, Surrey, England.

[4] Analytic. Chemistry **23**, 273 (1951). Baird Associates, Inc., Cambridge 38, Mass.

Spektrophotometern. Er bespricht hierbei die verschiedenen Fehlerquellen der spektrophotometrischen Analyse im Ultraroten und weist besonders auf die Bedeutung der Gültigkeit des BEERschen Gesetzes hin, die jeweils im einzelnen geprüft werden muß. Ein Einfluß der Spaltbreite wird sich besonders dann bemerkbar machen, wenn diese größer ist als die beobachtete Absorptionsbande. Die Überlegungen gelten sowohl für Einfach- wie für Doppelstrahlspektrophotometer. Die letzteren bieten den Vorteil, daß man die Absorptionsspektren eines oder mehrerer Komponenten des Untersuchungsmaterials eliminieren kann.

Infrarote Absorptionsspektra einiger Epoxy-Bestandteile werden von O. D. SHREVE, M. R. HEETHER, H. B. KNIGHT und D. SWERN[1] mitgeteilt. Die Verfasser veröffentlichen eine Reihe charakteristischer Absorptionsspektra von reinen Oxiran-Verbindungen, Tetrahydropyran, Tetrahydrofuxan und Dioxan und diskutieren ihre Eigenschaften sowie die Möglichkeiten, einzelne Absorptionsbanden bestimmten Gruppen zuzuordnen. Die Auswirkung einzelner Bindungen auf die Lage der Absorptionsbanden wird erörtert, ohne daraus aber grundlegende Folgerungen über den Absorptionsmechanismus ziehen zu können.

Die gleichen Verfasser[2] beschäftigen sich dann mit den *Infraroten Absorptionsspektren einiger Hydroperoxyde, Peroxyde und verwandten Bestandteile.* Auch in dieser Arbeit werden wieder mehrere Absorptionsspektra abgebildet und ihre Eigenschaften rein deskriptiv behandelt. Die Verfasser glauben folgern zu dürfen, daß der Peroxyd-Bindung eine Bande im 10μ bis 12 μ-Gebiet entspricht, deren Frequenz sehr empfindlich gegen Strukturänderungen der Gruppen ist. J. VAN CALKER.

Die Analyse von Gemischen von Chloräthoxysilanen wurde von I. KÖSSLER und J. VODEHNAL[3] infrarotspektroskopisch ausgeführt. Die Verff. benutzten zur Aufnahme der Spektren einen Monochromator PERKIN-ELMER, Modell 12B, mit Natriumchlorid-Optik und der üblichen Aufnahmeeinrichtung. Die 2,5- und 10 Vol%igen Lösungen in Schwefelkohlenstoff wurden in 0,1 mm-Küvetten im Bereich von 650—1470 cm^{-1} untersucht, für das Gebiet oberhalb 1600 cm^{-1} wurden Lösungen in Tetrachlormethan verwendet. Rasch der Hydrolyse unterliegende Proben wurden in Ampullen aufbewahrt. Nach Einfüllung der Küvetten wurden sie sofort wieder zugeschmolzen.

Bestimmung des Dichlordiäthoxysilan-Gehaltes (C_2) *in Monochlordiäthoxysilan* (C_1): Das Maximum der Dichlordiäthoxysilan-Absorptionsbande liegt bei 751 cm^{-1}. Die Extinktion zweier Verbindungen, für die $C_1 + C_2 = 1$ gilt, ist durch die Gleichung $E = C_1(K_1 - K_2) + K_2$ gegeben, worin K_1 und K_2 die Extinktionskoeffizienten sind, in denen die Küvettendicke enthalten ist. K_1 und K_2 werden für die Untersuchungsbedingungen aus einer Eichkurve bestimmt. Bis zu einem C_1 und $C_2 = 25\%$ wird das BEER-LAMBERTsche Gesetz erfüllt.

Bestimmung des Monochlor- C_1 *und Trichlor-äthoxysilan-Gehaltes* (C_3) *in Dichlordiäthoxysilan* C_2): In diesem Falle lassen sich Eichkurven nur benutzen, wenn bei der gewählten Wellenlänge eine Verbindung starke, die übrigen praktisch keine oder nur geringe und untereinander nahezu gleiche Absorption aufweisen. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn die Summe C_1 und C_3 nicht größer als 25% ist. Für Monochlordiäthoxysilan befindet sich die charakteristische Bande bei 705 cm^{-1}, für Trichlordiäthoxysilan bei 776 cm^{-1}. Die Gesamtkonzentration betrug nicht

[1] Analytic. Chemistry **23**, 277 (1951). E. J. du Pont de Nemours & Co., u. Eastern Regional Res. Lab., Philadelphia, Pa.

[2] Analytic. Chemistry **23**, 282 (1951).

[3] Chem. Listy **45**, 109 (1951) [Tschechisch]. Physikal.-chem. Inst. der Karls-Univ. Prag und Forschungsinstitut für plastische Stoffe Pardubice.

mehr als 10% in Schwefelkohlenstoff. Die maximale Abweichung wurde für C_1 zu $\pm 2\%$ und zu $\pm 4\%$ für C_3 gefunden. Die Meßgenauigkeit von C_3 ist geringer, weil dessen Bande sich mit der von C_1 überdeckt. Der Unterschied der Extinktion für $C_3 = 0$ und $C_3 = 25\%$ beträgt nur 0,090. Bei C_1 ist für gleiche Konzentrationsunterschiede der Extinktionsunterschied 0,300.

Die Bestimmung des Dichlordiäthoxysilan-Gehalts (C_2) *in Trichlormonoäthoxysilan* (C_3) erfolgte für $C_2 < 25\%$ bei 751 cm^{-1} wie beschrieben. Die Unterschiede zwischen gefundenen und tatsächlichen Werten sind bei kleinen C_2-Gehalten (5—10%) beträchtlich (ungefähr 14% relativ), bei größeren Gehalten (20—25%) stimmen die Werte auf 1—2%.

Die Analyse eines Gemisches von Monochlor- (C_1) *und Dichlordiäthoxysilan* (C_3), wenn $C_1 < 25\%$ und $C_2 < 25\%$, wurde ebenfalls bei 705 und 751 cm^{-1} vorgenommen. Die Gesamtkonzentration in Schwefelkohlenstoff betrug 10%. Die Abweichung beträgt weniger als 2%.

Für die Ermittlung von Monochlortriäthoxy- (C_1), *Dichlordiäthoxy-* (C_2) *und Trichlormonoäthoxysilan* (C_3) *in einem Gemisch* galt als Bedingung $C_1 > 10\%$, $C_2 > 10\%$ und $C_3 > 10\%$. Gemessen wurde bei 705, 751 und 776 cm^{-1}.

Eine infrarotspektrometrische Methode zur Bestimmung von Dipentaerythrit neben Pentaerythrit arbeiteten Joseph H. Jaffe und Shrage Pinchas[1] aus. Für verschiedene Zwecke sind nur begrenzte Mengen Dipentaerythrit zugelassen, weshalb ein Bestimmungsverfahren erforderlich ist. Da die Pentaerythrite sich in nichtpolaren Lösungsmitteln nur sehr schwer lösen und polare ungeeignet sind, wird die Absorption der entsprechenden Acetate, Pentaerythrit-tetraacetat (F. 85 bis 87° C) (*PT*) und Dipentaerythrit-hexaacetat (F. 73° C) (*DH*) in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, gemessen. Die Infrarotabsorption beider Substanzen unterscheidet sich durch die der H_2C-O-CH_2-Bindung zugehörigen Bande, die für *DH* bei 1115 cm^{-1} gefunden wurde. Bei geringen *DH*-Konzentrationen macht sich ein Absorptionsband des Kohlenstofftetrachlorids störend bemerkbar. *PT* besitzt bei dieser Frequenz nur eine schwache allgemeine Absorption. Dipentaerythritmengen von 10—70% können direkt bestimmt werden, Mengen unter 10% lassen sich nach Anreicherung bestimmen.

Zur Durchführung einer Analyse werden die Gemische der Erythrite 6 Std mit der 5fachen Menge Essigsäureanhydrid und der 1,5fachen Menge von entwässertem Na-acetat unter Rückfluß gekocht. Dann wird mit der 10fachen Menge Wasser verdünnt und nach Hydrolyse des Anhydridüberschusses mehrmals mit Kohlenstofftetrachlorid extrahiert. Die Lösung wird durch ein trockenes Faltenfilter filtriert und das Filtratvolumen gemessen. Zur Messung der Infrarotabsorption wurde ein Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 12C, verwendet. (Spaltbreite etwa 0,4 mm, 2 mm-Zelle.) Vorher wird mit dem reinen Lösungsmittel eine Blindmessung durchgeführt. Der Prozentgehalt an Dipentaerythrit läßt sich wie folgt berechnen: Dipentaerythrit $\% = \frac{1{,}47 \cdot d \cdot v}{a \cdot l} - 19{,}7$. Darin bedeuten: a die Einwaage der Probe, v das Endvolumen der endgültigen Kohlenstofftetrachloridlösung in Millilitern, l die Zellendicke in Millimetern und d die optische Dichte bei 1115 cm^{-1}.

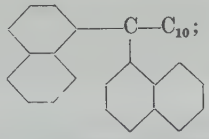
H. Freytag.

Die massenspektrometrische Analyse schwerer Kohlenwasserstoffe beschreiben M. J. O'Neal und T. P. Wier jr.[2]. Für leichte Anteile wie Benzine und andere tief-

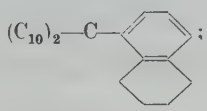
[1] Analytic. Chemistry **23**, 1164 (1951). Weizmann Inst. of Sci., Rehovoth, Israel.

[2] Analytic. Chemistry **23**, 830 (1951). Shell Oil Co., Houston Tex.

siedende Stoffe[1] liegen schon Ergebnisse vor. Die Schwierigkeit der Analyse hochsiedender Kohlenwasserstoffe beruht in der Hauptsache auf ihrem geringen Dampfdruck (0,05 Torr) bei Zimmertemperatur. Das Auflösungsvermögen käuflicher Massenspektrometer ist zudem selten höher als 1/200 und das Gaseinlaßsystem nicht genügend heizbar. Ein Auflösungsvermögen von 1/600 ist aber unbedingt erforderlich, um den Bereich bis C_{40} erfassen zu können. Ein Consolidated-Massenspektrometer Typ 21—102 wurde deshalb umgebaut. Durch Verkleinerung des Eintrittsspaltes von 0,2 auf 0,1 mm und des Austrittsspaltes von 0,63 auf 0,15 mm konnte das Auflösungsvermögen auf die notwendigeHöhe gebracht werden. Der Verlust an Empfindlichkeit wurde durch Erhöhung der Verstärkung der Ionenströme ausgeglichen. Die Isolation der Magnetspulen mußte verbessert werden, damit sie der Erwärmung durch die höheren Ströme gewachsen war. Die Stromversorgung des Magneten wurde auf maximal 1,2 A erweitert. In Verbindung mit der Änderung der Beschleunigungsspannung zwischen 4 kV und 500 V konnte so ein Bereich bis m/e = 630 bestrichen werden. Das Gaseinlaßsystem (siehe Abb. 1) besteht aus einem 2-l-Kolben aus Glas, der durch ein Gallium-Ventil, ähnlich den bekannten Quecksilberventilen, zwecks Evakuierung mit einer Pumpe verbunden ist. Das Einbringen der Substanz in den evakuierten Kolben erfolgt durch eine Glasfritte hindurch, die mit flüssigem Gallium überdeckt ist. Die mit der Substanz gefüllte Pipette wird in das Gallium bis auf die Sinterplatte getaucht. Jede beliebige Menge kann so eingebracht werden. Das Gallium verhindert den Eintritt von Luft, besitzt andererseits einen so geringen Dampfdruck infolge seines hohen Siedepunktes (2060° C), daß ohne weiteres bei 300—400° C gearbeitet werden kann. Die Arbeitscharakteristik des Instrumentes gegenüber der nicht geänderten Form wurde an n-Decan überprüft. Alle Peaks stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein, mit Ausnahme von m/e = 142, der niedriger liegt, was durch stärkere Crackung des Decans bei den höheren Temperaturen bewirkt wird. Die Peakhöhe war innerhalb 1% eine lineare Funktion von der zugeführten Probemenge. Von folgenden reinen Verbindungen wurden die bisher nicht bekannten Massenspektren aufgenommen: n-Octadecan, n-C_{18}; n-Tetracosan, n-C_{24}; 3-Äthyltetracosan, C_2-C (C_2)-C_{21}; 6,11-di-n-Amyl-hexadecan, C_5-C(C_5)-C_4-C(C_5)-C_5; 11-Neopentylheneicosan, C_{10}-C(C-C)(C_3))-C_{10}; 11-n-Decylheneicosan, C_{10}-C(C_{10})-C_{10}; 13-Cyclohexylpentacosan, C_{12}-C(C_6H_{11})-C_{12}; 5-Cyclohexyleicosan, C_4-C(C_6H_{11})-C_{15}; 11-Cyclopentylmethylheneicosan, C_{10}-C(C-C_5H_9)-C_{10}; 1,1-Di(α-decalyl)hendecan,



5-Phenyleicosan, C_4-C(C_6H_5)-C_{15}; 1-Phenyl-1-cyclohexyläthan, C_6H_5-C(C)-C_6H_{11}; 11-α-ar-Tetralylheneicosan,



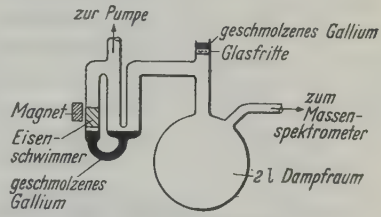
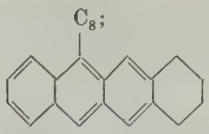


Abb. 1. Gaseinlaßsystem.

[1] Vgl. u. a. diese **Z. 130**, 423 (1949/50); **132**, 371 (1951); **135**, 120 (1952).

9-n-Octyl(1, 2, 3, 4-tetrahydro)naphtacen,



Dicetyl, n-C_{32}; und Hexadecan, n-C_{16}.

Für n-Alkane, i-Alkane, Cycloalkane und Aromaten werden die Dissoziationen unter Elektronenbeschuß diskutiert und Zerfallsreaktionen formuliert. In einigen der untersuchten Substanzen wurden Verunreinigungen festgestellt. Zur Demonstration einer Analyse unbekannter schwerer Kohlenwasserstoffe ist die Analyse einer Vaseline beschrieben. Das Ergebnis zeigt die Abb. 2. Das durchschnittliche Molekulargewicht, aus dieser Bestimmung errechnet, ist 351, während die ebullioskopische Methode 349 ± 5 ergab. N-Alkane sind zu 90,6 Mo%, i-Alkane zu 8,2 Mol% und Cycloalkane zu 1,2 Mol% in der Vaseline enthalten. J. Rasch.

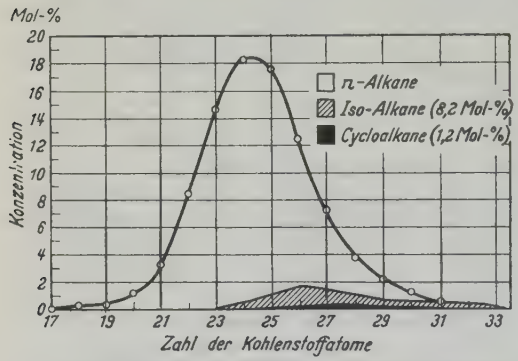


Abb. 2. Zusammensetzung einer Vaseline auf Grund einer massenspektrometrischen Analyse.

Polarographie. Über die *Abhängigkeit des Halbstufenpotentials* von Ionenstärke, p_H, Natur und Konzentration des zugesetzten Puffers, gemessen an α-*Brom-n-Buttersäure* als Prototyp *organischer Verbindungen*, haben Ph. J. Elving, J. C. Komyathy, R. E. van Atta, Ch. S. Tang und I. Rosenthal[1] systematische und sehr eingehende Untersuchungen angestellt. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 enthalten. Zwar ist das Halbstufenpotential einer bestimmten Pufferlösung von der Ionenstärke bei kleinem p_H nur wenig abhängig, in alkalischen Lösungen treten jedoch erhebliche Verschiebungen auf. Neben rein wäßriger Lösung der Säure (*W*) wurden folgende Pufferlösungen verwendet: HCl-KCl (*A*), Natriumcitrat-HCl (*B*), Na_2HPO_4-Citronensäure (*C*), Acetat-Essigsäure (*D*), Na_2HPO_4-KH_2PO_4 (*E*), $Na_2B_4O_7$-HCl (*F*), NH_4Cl-NH_4OH (*G*), $Na_2B_4O_7$-NaOH (*H*) und Na_2HPO_4-NaOH (*J*). Die entsprechenden p_H-Werte sind an den Kurven angegeben.

Die Natur des verwendeten Puffers beeinflußt das Halbstufenpotential besonders auffällig, während eine Änderung seiner Konzentration (ausgezogene bedeuten höhere Konzentration als gestrichelte Kurven) eine demgegenüber untergeordnete Rolle spielt.

Bei Prüfung der Abhängigkeit des Halbstufenpotentials vom p_H-Wert erhält man entsprechend früheren Beobachtungen von Elving[2] für konstante ionale Konzentrationen S-förmige Kurven, die sich in einem Punkt schneiden ($E = 0{,}71$ V, $p_H = 4{,}8$), d. h. bei diesem p_H-Wert ist das Halbstufenpotential un-

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1218 (1951). Pennsylvania State College, State College, Pa.

[2] Elving, P. J., I. Rosenthal und M. K. Kramer: J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1717 (1951).

abhängig von der Ionenstärke und Natur der des verwendeten Puffers. Eine derartige Lösung stellt somit das Ideal für einwandfrei reproduzierbare Polarogramme dar.

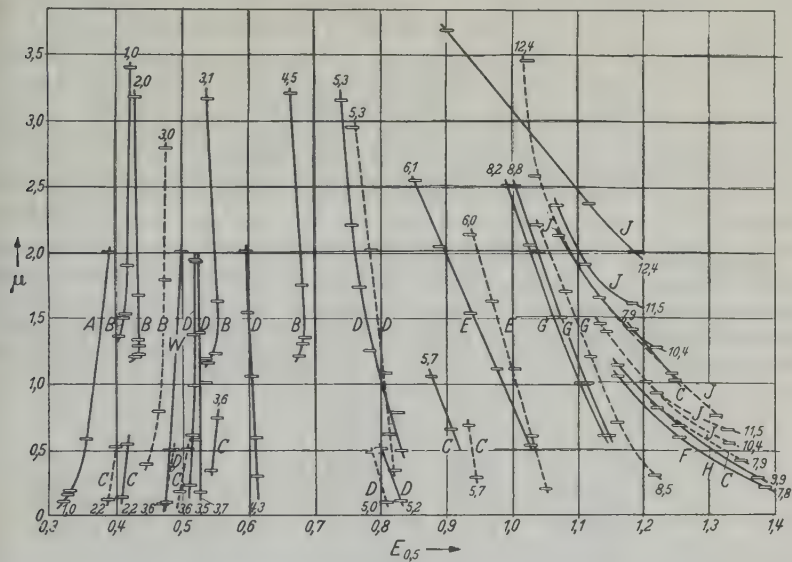


Abb. 1 Abhängigkeit des Halbstufenpotentials E von α-Brom-n-Buttersäure von der Ionenstärke, vom p_H-Wert, von der Art des verwendeten Puffers und dessen Konzentration.

Zur Standardisierung der polarographischen Bestimmung von Blei in Zink und zinkhaltigen Materialien wird nach PH. RUTHERFORD und L. A. CHA[1] vorteilhaft ausgenutzt, daß der Diffusionsstrom nicht allein von der Bleikonzentration, sondern auch vom Zinkgehalt abhängt, da sich mit steigender Zink-Konzentration der Diffusionskoeffizient des Bleis und die Viscosität der Lösung ändern, und zwar ist

$$i_{d(x)} = \frac{i_{d(o)}}{10^{0,0 \cdot 37x}}$$

wenn x den Zinkgehalt in g/50 ml und $i_{d(o)}$ den Diffusionsstrom einer zinkfreien Lösung bedeuten. Während der Logarithmus des Blei-Diffusionsstroms in Amp je mg Blei somit umgekehrt proportional dem Zinkgehalt ist, trifft dies für den Kehrwert der Quadratwurzel der Viscosität allerdings nur angenähert zu. Doch ist die Abweichung bei einem Gehalt von 10 g Zn in 50 ml Lösung maximal 4%. Läßt man diesen Fehler zu (so hohe Zn-Gehalte liegen selten vor), so ist folgende Standardisierung der polarographischen Analyse möglich:

Zunächst nimmt man das Polarogramm einer Lösung mit bekanntem Pb- und Zn-Gehalt auf. Aus dem beobachteten Blei-Diffusionsstrom und seiner bekannten Abhängigkeit von der Zn-Konzentration läßt sich ermitteln, ob z. B. eine neu verwendete Capillare den ursprünglich angewendeten Bedingungen entspricht. Man kann sie widrigenfalls auf Standardbedingungen umstellen, indem die Tropfgeschwindigkeit so lange verändert wird, bis $i_{d(x)}$ den richtigen Wert anzeigt. Naturgemäß ist der Absolutbetrag des Zinkgehaltes für die Testaufnahme frei wählbar. K. CRUSE.

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1714 (1951). Zinc Smelting Div., St. Joseph Lead Co. of Pennsylv., Monaca, Pa.

Für die Bestimmung von Gammexan sind bereits zahlreiche Methoden vorgeschlagen worden, darunter auch mehrere polarographische[1]. Keines dieser polarographischen Verfahren ist aber ohne weiteres auf gammexanhaltige Kosmetika (Wässer und Salben) anwendbar, weil die Grundlagen dieser Präparate Störungen verursachen. J. H. Fossum und J. A. Riddick[2] geben hierfür eine besondere Arbeitsweise an, bei der als Grundlösung 0,1 mol. Tetramethylammoniumbromid in Methanol mit einem Gehalt von 0,0004% Säurefuchsin zur Unterdrückung des Maximums verwendet wird. Man mißt die Diffusionsströme bei — 1,300 V und bei — 0,600 V. Einzelheiten sind dem Original zu entnehmen. Die bisher untersuchten Kosmetika ließen sich ohne Störung analysieren; trotzdem wird empfohlen, bei jedem neuen derartigen Präparat Blindversuche mit dem gammexanfreien Mittel durchzuführen. W. Fischer.

Jonenaustausch. *Zur Trennung und q antitativen Bestimmung einer Mischung seltener Erdmetalle mit Austauschharzen* beschreibt L. Mazza[3] die in Abb. 1 gezeigte *kontinuierlich und automatisch arbeitende Apparatur.* Sie besteht aus einer üblichen Austauschersäule D von 130 cm Höhe und 3 cm Durchmesser mit Niveaurohr F, der Vorratsflasche A mit Filter B und 3 Quetschhähnen C zur Einstellung der

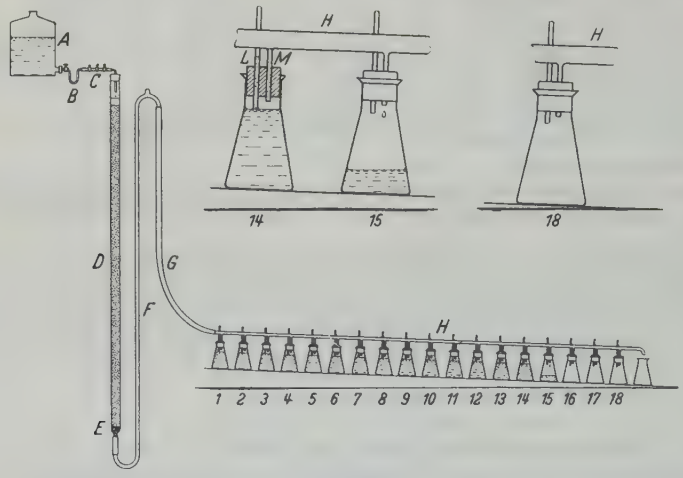


Abb. 1. Automatisch arbeitende Apparatur zur Trennung mit Hilfe von Ionenaustauschern nach L. Mazza.

Durchlaufgeschwindigkeit. Durch diese Vorrichtungen läßt sich ein völlig gleichmäßiger Flüssigkeitsstrom in der Säule aufrechterhalten. Die auslaufende Flüssigkeit gelangt durch den Gummischlauch G in ein geneigtes Rohr H, das durch die angeschmolzenen Glasrohre eine nacheinander erfolgende Auffangung gleicher

[1] Dragt, G., Analytic. Chemistry **20**, 737 (1948); vgl. diese Z. **129**, 457 (1949). — Ingram, G. B. und Southern, H. K. Nature **161**, 437 (1948). — Katumura, Y., Suzuki, M., Jakajima, M. und Okubo, T., Botyu-Kagaku **11**, 3 (1949). — Schwabe, K., Z. Naturforschung **3**, 217 (1948); diese Z. **132**, 94 (1951).

[2] J. Amer. pharmaceut. Assoc. Sci. Ed. **40**, 357 (1951). Commercial Solvents Corporation, Terre Haute, Ind.

[3] Atti Accad. naz. Lincei Ser. 8, **11**, 80 (1951). Inst. f. Allgem. Chem. u. Elektrochem. d. Univ. Genua.

Flüssigkeitsmengen erlaubt. Rohr *H* ist 180 cm lang und 14 mm weit. Die beiderseits offenen, 10 cm langen Rohre *L* sitzen in den doppelt durchbohrten Gummistopfen der ERLENMEYER-Kolben und dienen zur selbsttätigen Einstellung des Niveaus der Flüssigkeit und damit ihrer Menge (z. B. 100 ml) in den Kolben. Diese Vorrichtung erlaubt das kontinuierliche Arbeiten auch während der Nacht in völlig automatischer Weise.

Als eindrucksvolles analytisches Beispiel teilt der Verf. die *Trennung von Lanthan und Gadolinium* aus einer Legierung beider Metalle von der Zusammensetzung 97,3% La und 2,7% Gd mit, bei der er die Werte 97,05% La und 2,95% Gd findet. Aus einer hier nicht abgebildeten Kurve ergibt sich, daß gemäß bekannter Beziehungen zuerst das Gd eluiert wird (etwa 3 l Eluat), daß nach etwa 8 weiteren Litern die Elution des La beginnt, die dann nach 20 l Eluat beendet ist. Als Austauscher dient Amberlite IR 100 und als Eluierlösung eine 1%ige Citratlösung (p_H 3,5) mit einer linearen Geschwindigkeit von 0,4 cm/min. (Nähere Angaben über die Arbeitsweise sind leider nicht mitgeteilt.) R. KLEMENT.

Die Abtrennung kleiner Mengen Eisen[III] von Aluminium bewerkstelligen H. TEICHER und L. GORDON[1] mit Hilfe des Anionenaustauschers Amberlite IRA-400A nach Überführung des Eisens in den negativ geladenen Ferrithiocyanatkomplex. Auf diesem Wege können 1—2 mg Eisen von bis zu 80 mg Aluminium getrennt werden. Die Austauschersäule (25 cm hoch, 1,5 cm Durchmesser) wird zur Überführung in die Chloridform mit 3—4 n Salzsäure behandelt und dann mehrere Male mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Eine weitere Behandlung der Säule erfolgt mit 50 ml einer 0,3 m Ammoniumthiocyanatlösung, die mit Salzsäure auf p_H 1 eingestellt ist. Die Durchlaufgeschwindigkeit beträgt 8—10 ml je Minute. Die gleiche Menge 3,0 m Ammoniumthiocyanatlösung wird zu 25 ml der zu prüfenden Lösung zugesetzt, die bis zu 2 ml Eisen(III) und bis zu 80 ml Aluminium enthalten kann. Man stellt die Lösung auf p_H 1 ein und schickt sie mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 8—10 ml je Minute durch die vorbereitete Säule. Anschließend wird 20mal mit je 10 ml 0,3 m Ammoniumthiocyanatlösung (p_H 1,0) ausgewaschen. In der so erhaltenen Lösung wird nun das Aluminium direkt durch Fällung als Aluminiumhydroxyd bestimmt. Die Regeneration der Säule erfolgt mit 3—4 n Salzsäure. Die Fehler der Aluminiumbestimmung liegen innerhalb eines Bereiches von etwa $\pm$0,25% der vorhandenen Menge. Von den in der Arbeitsvorschrift angegebenen Bedingungen soll man nicht sehr abweichen, insbesondere soll der p_H-Wert nicht viel höher liegen, um eine Ausfällung von Eisenhydroxyd zu verhindern, aber auch nicht viel tiefer, da in diesem Falle der Eisen(III)-thiocyanatkomplex aus der Säule entfernt wird. H. SCHMIDT.

Bei der colorimetrischen Bestimmung von Kobalt als Nitroso-R-salzkomplex kann man nach J. A. DEAN[2] die störende Wirkung anderer Metalle (Cu, Cr, Ni, Fe) dadurch ausschalten, daß man die gefärbte Lösung durch eine mit Perchlorsäure behandelte Aluminiumoxydsäule laufen läßt. Die Säule wirkt als Anionenaustauscher und hält überschüssiges Nitroso-R-salz und seine innerkomplexe Kobaltverbindung quantitativ zurück, während die anderen Metalle die Säule passieren. Man eluiert zunächst den Reagensüberschuß mit heißer m-Salpetersäure und dann den gefärbten Komplex mit m-Schwefelsäure. Das Verfahren ist für die Stahlanalyse geeignet. Fe(II) muß zuvor zu Fe(III) oxydiert werden.

Die Austauschersäule besteht aus einer 5—6 cm hohen Aluminiumoxydschicht über einer 3 cm hohen Lage von nicht absorbierender Baumwolle. Man läßt 1 m

[1] Analytic. Chemistry **23**, 930 (1951). Syracuse University, Syracus, N. Y.

[2] Analytic. Chemistry **23**, 1096 (1951). University of Tennessee, Knoxville, Tenn

Perchlorsäurelösung durchlaufen, bis der Auslauf deutlich sauer reagiert, und wäscht dann mit Wasser säurefrei. Die gebrauchte Säule reinigt man zunächst mit 1 m Natronlauge, bis der Auslauf alkalisch reagiert, spült mit Wasser und regeneriert wie angegeben mit Perchlorsäure. Die 1%ige wäßrige Lösung von Nitroso-R-salz wird von Eisen befreit, indem man sie mit einer Geschwindigkeit von 2 bis 3 ml/min durch die perchlorsaure Säule laufen läßt, bis der Auslauf höchstens schwachgrün gefärbt ist.

Für die *Kobalt-Bestimmung in Gußeisen oder unlegiertem Stahl* löst man 0,5 g Probe in 5 ml 12 n Perchlorsäure + 10 ml Wasser und oxydiert kochend mit 1 ml 15 molarer Salpetersäure. Rostfreie Stähle werden mit möglichst wenig 12 m Salzsäure, Nichteisenlegierungen in 12 ml 5 m Salpetersäure gelöst. Bei Anwesenheit größerer Mengen Salz- oder Salpetersäure raucht man die von abgeschiedenem Kohlenstoff durch Filtrieren befreite Lösung mit 5 ml 12 m Perchlorsäure ab, verdünnt dann mit 20 ml Wasser, setzt 5 ml 3%iges Wasserstoffperoxyd zu und kocht einige Minuten zur Reduktion von etwa gebildetem Bichromat oder Permanganat und zur Zersetzung des restlichen Wasserstoffperoxyds. Zur Gesamtlösung oder zu einem Anteil davon setzt man 5 ml der 1%igen Nitroso-R-salzlösung und stellt mit 4 n Ammoniumacetatlösung auf p_H 5,0—5,5 ein. Nach dem Erhitzen zum Kochen gibt man je Milliliter Acetatlösung 0,5 ml 12 m Perchlorsäure zu, damit nur undissoziierte Essigsäure vorhanden ist, alle Komplexe fremder Metalle mit R-Salz zerstört und etwa abgeschiedene Metallhydroxyde gelöst werden. Die Lösung läßt man dann durch die mit Perchlorsäure behandelte chromatographische Säule mit einer Geschwindigkeit von 15—20 ml/min laufen. Es erscheint oben die leuchtend rote Zone des Kobaltkomplexes, darunter die gelbliche Färbung des überschüssigen R-Salzes. Man wäscht nun zur Entfernung des R-Salzüberschusses mit 70—80° warmer 1 m Salpetersäure, bis 25 ml des Durchlaufs gegen weißen Hintergrund farblos erscheinen; gewöhnlich genügen 200 ml Säure. Anwesenheit von Nitrit, zu heißes oder zu schnelles und langsames Durchwaschen können teilweise Elution des Kobaltkomplexes und damit Fehler verursachen. Um den Kobaltkomplex zu eluieren, läßt man m Schwefelsäure (5 bis 10 ml/min) durchlaufen und gibt nach farblosem Auslauf noch 10 ml Schwefelsäure nach; es genügen meistens 50 ml Schwefelsäure. Man überführt dann die eluierte Lösung in einen 100 ml-Meßkolben, füllt zur Marke auf und mißt im photoelektrischen Colorimeter die Absorption bei 500—520 mμ gegen eine bekannte Kobaltstandardlösung unter Berücksichtigung der Eigenfärbung des Reagenses. H. Zellner.

Zur quantitativen Bestimmung der Salze organischer Säuren in der pharmazeutischen Analyse verwenden G. A. Vajsman und M. M. Jampolskaja[1] Harzaustauscher, insbesondere Sulfophenol-Kationite. Man löst die Einwaage in 5 bis 10 ml Wasser und filtriert die Lösung durch eine mit 5 g Kationit gefüllte Kolonne mit einer Geschwindigkeit von 2—3 Tropfen/sec. Danach wird der Kationit in der Kolonne mit Wasser neutral gewaschen. Die freie organische Säure wird im Filtrat mit 0,1 n Lauge in Gegenwart von Phenolphthalein titriert. Die Titration der *Gluconsäure* soll im verschlossenen Gefäß unter Schütteln erfolgen. *Guajakolsulfonsäure* wird in Gegenwart von Methylorange titriert, da sonst zu hohe Werte erhalten werden. *Milchsäure*lösung wird vor der Titration auf 20—25 ml eingeengt, um eine Hydrolyse während der Titration zu vermeiden. *Salicylsäure* und *Benzoesäure* werden zuerst mit Alkohol und dann mit Wasser vom Kationit eluiert. Die erhaltenen Resultate zeigen eine gute Übereinstimmung mit den nach Methoden der Pharmakopöe oder anderen Verfahren erhaltenen Zahlen. A. Trofimow.

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 621 (1950) (Russisch).

Papierchromatographie. *Amylopektin, Amylodextrine und Amylose-Fettsäure-Komplexe* kann man nach S. NUSSENBAUM[1] auf folgende Weise voneinander unterscheiden. Man bringt von der etwa 0,5%igen neutralen Polysaccharidlösung einzelne Tropfen auf WHATMAN Nr. 1-Papier (ungefähr 2,5 cm vom Rand eines 12,5 × 12,5 cm großen Blattes), markiert die Grenze des ausgelaufenen feuchten Fleckes zur Hälfte mit einem Bleistift, läßt trocknen, formt das Papier zu einem Zylinder und stellt ihn in ein Becherglas, das etwa 0,5 cm hoch mit Formamid gefüllt ist. Nachdem das Formamid etwa 1 Std lang hat aufsteigen können, trocknet man das Papier bei 100° und besprüht diejenige Hälfte, wo zu Anfang die Polysaccharidlösung aufgetragen war, mit einer Lösung von 1 mg Jod und 10 mg Kaliumjodid im ml. Dabei gibt sich das Amylopektin durch einen großen scharf begrenzten purpurfarbenen Fleck zu erkennen, wogegen die ganz oder teilweise in Formamid löslichen Amylodextrine weiter ausgedehnte, aber schwache und verwaschene Flecken ergeben. Amylose färbt soweit, wie der ursprünglich aufgetragene wäßrige Polysaccharidtropfen ausgelaufen war, das Papier mit Jod blau. Amylose-Fettsäure-Komplexe dagegen wandern weder mit Wasser noch mit Formamid, sondern bilden einen ganz kleinen stark gefärbten Kreis. F. NEUMANN.

Die Trennung sämtlicher Aminosäuren durch eindimensionale Papierchromatographie und ihre Identifizierung durch reproduzierbare R_f-Werte gelingt nach EARL F. MCFARREN[2], wenn die verwendeten Lösungsmittel und das Filtrierpapier mit Pufferlösungen auf bestimmte p_H-Stufen eingestellt werden.

Arbeitstechnik: Die Papiere werden in eine etwa 0,066 molare Pufferlösung des gewünschten p_H-Wertes getaucht und an der Luft zum Trocknen aufgehängt. Das Lösungsmittel wird mit demselben Puffer im Scheidetrichter geschüttelt, die organische Phase in den Trog und die wäßrige Phase auf den Boden der Kammer gegeben. Zur besseren Sättigung der Kammeratmosphäre wird die Innenwand der Kammer mit Filtrierpapier ausgekleidet, das in die wäßrige Flüssigkeit am Boden der Kammer eintaucht. Die Aminosäurelösungen werden auf einen p_H-Wert von etwa 6,2 eingestellt. Die ·rtig entwickelten und bei 90—95° C getrockneten Chromatogramme werden mit einer 0,1%igen Ninhydrinlösung in wassergesättigtem Butanol besprüht. Für Chromatogramme, die auf p_H 7,5—9,0 eingestellt waren, wird das Reagens mit 2% Essigsäure versetzt; für solche mit p_H 9,0—12,0 mit 7% Essigsäure. Zur Farbentwicklung wird 10 min bei 90—95° C getrocknet. Als Lösungsmittel wurden angewandt: m-, o- und p-Kresol, Phenol, Collidin, 2,4-Lutidin, Butanol, Benzylalkohol, Benzylalkohol-Butanol (1 : 1); als Puffergemische die von BULTON[3] angegebenen Standardlösungen. Die p_H-abhängige Änderung der R_f-Werte von 20 Aminosäuren ist für jedes verwendete Lösungsmittel in 9 Tabellen dargestellt. Die Auswertung dieser Tabellen ermöglicht die Abtrennung jeder Aminosäure von allen anderen durch eindimensionale Papierchromatographie. So können z. B. die nachstehend genannten Aminosäuren voneinander und von allen übrigen getrennt werden: 1. mit Phenol (24 Std) bei p_H 12,0: *Asparaginsäure, Glutaminsäure, Serin, Glycin, Threonin und Alanin*; 2. mit m-Kresol (40 Std) bei p_H 8,4: *Alanin, Arginin, Oxyprolin, Tyrosin, Histidin, Valin und Methionin*; 3. mit Benzylalkohol-Butylalkohol (40 Std) bei p_H 8,4: *Isoleucin und Leucin*; 4. mit o-Kresol (24 Std) bei p_H 6,2: *Phenylalanin*; 5. mit Collidin (24 Std) bei

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1478 (1951). Division of Plant Biochemistry, Univ. of California, Berkeley, Calif.

[2] Analytic. Chemistry **23**, 168 (1951). National Dairy Res. Lab., Inc., Oakdale, Long Island, N. Y.

[3] BULTON, H. T. S.: Hydrogen Ions. New York: D. van Nostrand Co. 1942.

p_H 9,0: *Tryptophan*; 6. mit Benzylalkohol-Butylalkohol bei p_H 1,0: *Prolin*; 7. mit Lutidin (40 Std) bei p_H 6,2 (0,22 m-Puffer): *Lysin und Arginin*. H. Sperlich.

Verbesserungen in der Papierchromatographie von Aminosäuren bezüglich der Technik und Anwendung von Reagenzien geben G. Toennies und J. J. Kolb[1] an. Zum Beispiel hat sich zur Bestimmung kleinster Mengen Methionin das Papier Schleicher & Schüll Nr. 589 Grünband am besten bewährt, wenn nur 3 μg analysiert werden sollen, die nach Entwickeln mit Phenol-Ammoniak mit Ninhydrin gekennzeichnet werden.

Zum Aufbringen kleinster definierter Mengen Lösung auf das Papier wird ein Hartgummikamm verwendet, dessen Zähne kleine Rinnen darstellen, und mit dem 50—60 μl Lösung mit einem Fehler von nur $\pm$ 1 μl über die ganze Breite eines Streifens gleichmäßig aufgebracht werden können. Auch ein einfacher, zweckentsprechender Tank zur Entwicklung von Chromatogrammen nach auf- oder absteigendem Verfahren wird beschrieben und auf die Notwendigkeit einer Konditionierung des Papiers im temperaturkonstanten Tank in Lösungsmittel-Atmosphäre besonders hingewiesen.

Das Besprühen der Papiere mit Ninhydrin-Butanol-Lösung wird durch Eintauchen in eine Lösung von Ninhydrin in wasserfreiem Aceton ersetzt. Aceton verdunstet in wenigen Minuten und läßt die Farbflecke, die notfalls durch Erwärmen auf 90° verstärkt werden können, deutlich werden. Schnelligkeit und Intensität der Farbbildung sowie Beständigkeit der Färbung sind aus Lösungen mit Aceton ausgeprägter als aus solchen mit Butanol.

Zur Kennzeichnung schwefelhaltiger Verbindungen wird vorteilhaft in Lösungen getaucht, die folgende Zusammensetzung haben: I. 1,5 g Nitroprussidnatrium werden in 5 ml 2 n Schwefelsäure gelöst, dann wird mit 95 ml Methanol und 10 ml Wasser verdünnt und filtriert. — II. 2 g Kaliumcyanid werden in 95 ml Methanol und 5 ml Wasser aufgenommen. — III. Gleiche Volumina von I und II werden gemischt. Durch Tauchen in Lösung I werden SH-Gruppen unverzüglich durch Rotfärbung sichtbar. Durch Eintauchen in Lösung II und Behandeln mit Dämpfen von Lösung I werden S-S-Gruppen kenntlich, deren Farbintensität in etwa 10 min ein Maximum erreicht. Wird das Papier an der Luft getrocknet, verwandelt sich die gelbe Untergrundfarbe in Grün, während die roten Disulfid-Flecken dann über Wochen hinaus bestehen bleiben. Bei Abwesenheit von SH-Gruppen wird Lösung III verwendet. Die untere Nachweisgrenze liegt z. B. bei 0,6—0,3 μg Cystin.

Als Tauchreagens eignet sich ferner eine Lösung von 4 ml 0,002 m Platinchlorwasserstoffsäure, 0,25 ml 1 m KJ-Lösung und 0,4 ml 2 n Salzsäure in 76 ml Aceton, die allerdings nicht beständig ist. Reduzierende Schwefelverbindungen sind nach Trocknen als gelbe Flecken auf rosa Grund gekennzeichnet. Die entsprechende Palladiumchloridlösung führt zu hellen Flecken auf braunem Grund.

Die Chromatogramme können zur Dokumentation in durchscheinendem Licht unter Vorlegen kontrasterhöhender Farbfilter photographiert werden. Das Ergebnis eines eindimensionalen Chromatogramms von 20 Aminosäuren aus 0,5 μm Lösungen wird an solchen Aufnahmen erläutert.

Die Ergebnisse eingehender Untersuchungen über Auswahl bester Filtrierpapiere und Lösungsmittel zur *Chromatographie von 18 Aminosäuren* werden von L. B. Rockland, J. L. Blatt und M. S. Dunn[2] berichtet.

---

[1] Analytic. Chemistry **23**, 823 (1951). Inst. f. Cancer Res. a. Lankenau Hospital Res. Inst., Philadelphia 11, Pa.

[2] Analytic. Chemistry **23**, 1142 (1951). University of Calif., Los Angeles, Calif.

Allen Analysen gemeinsam war: Entwicklung des Chromatogramms auf schmalen, trapezförmigen Streifen nach dem Anstiegsverfahren[1], Eintauchen der an Luft bzw. 5 min bei 80° getrockneten Streifen in Methylcellosolve mit 0,5% Ninhydrin bzw. in Pyridin mit 4% Ninhydrin zur Kennzeichnung und Bestimmung von R_f-Werten[2], Aufbringen von 10^{-4} ml 0,03 m Aminosäurelösung mittels GILMONT-Ultramikrobürette und Bestimmung durch Photometrieren einer bestimmten Fleck-Fläche.

Die Untersuchung an 13 verschiedenen Papiersorten bestätigt Ergebnisse von CASSIDY[3] sowie von BULL[4], daß Papiere mit geringen Anstiegszeiten für das verwendete Lösungsmittel im allgemeinen am besten geeignet sind. Bei Monoaminomonocarboxylsäuren sind die R_f-Werte in mit Wasser gesättigtem Phenol bei 26° im Gegensatz zu Dicarboxylsäuren und basischen Aminosäuren von der Papiersorte unabhängig. Vor allem Glutaminsäure, Cystin, Serin und Prolin lassen sich an verschiedenen Papiersorten nicht abtrennen. Die Säurehaltigkeit des Papiers ist nicht ohne Einfluß, vor allem, soweit es sich um die Intensität der Anfärbung durch Ninhydrin handelt. Eine Vorbehandlung der Papiere mit 0,005 n Natronlauge oder Salzsäure ändert die R_f-Werte beträchtlich.

Aus systematischen R_f-Messungen in Methanol, Äthanol, n-Propylalkohol, tert. Butylalkohol, Methyl-, Äthyl- und Butyl-Cellosolve mit Wassergehalten von 10 bis 90% geht hervor, daß R_f mit dem Wassergehalt zunimmt, mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome des Lösungsmittelmoleküls aber abnimmt. Bei Butylcellosolve ist die Streuung der Meßwerte am geringsten. In Propylalkohol sind R_p-Werte[5] für *Arginin*, *Histidin* und *Lysin* dem Wassergehalt linear proportional. R_p von *Alanin*, *Glycin*, *Serin* und *Threonin* ist vom Wassergehalt fast unabhängig. Für *Leucin*, *Cystein*, *Isoleucin*, *Valin*, *Phenylalanin und Tryptophan* durchläuft R_p bei 50% Wasser ein Minimum, welches mit dem Maximum der Wanderungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels zusammenfällt. Letztere ist dem Verhältnis von Viscosität und Oberflächenspannung fast parallel.

Aus den R_f-Messungen gelingt eine vom Lösungsmittel unabhängige Einteilung der Aminosäuren in 4 Gruppen: saure, basische, neutrale und cyclische Aminosäuren verhalten sich chromatographisch jeweils sehr ähnlich. K. CRUSE.

Für die quantitative Bestimmung von Aminosäuren in der Papierchromatographie beschreibt L. FOWDEN[6] eine Modifikation der Ninhydrin-Methode von S. MOORE und W. H. STEIN[7]. Durch die Entfernung des vom Papier adsorbierten Ammoniaks werden niedrige und konstante Blindwerte erhalten, so daß der maximale Fehler bei der Bestimmung von 2 μg oder mehr Aminosäuren-N nur 3% beträgt. Verluste von Aminosäuren beim Trocknen der Chromatogramme werden durch eine besondere Trocknungstechnik ausgeschaltet.

Arbeitsvorschrift: Ninhydrin wird nach W. O. TEETERS und R. L. SHRINER[8] hergestellt und alle Spuren von SeO_2 werden durch Zugabe kleiner Mengen $SnCl_2$

[1] ROCKLAND, L. B., und M. S. DUNN: Science **109**, 539 (1949); vgl. diese Z. **135**, 59 (1952).

[2] ROCKLAND, L. B., und M. S. DUNN: Science **111**. 332 (1950).

[3] KOWKABANY, G. N., und H. G. CASSIDY: Anal. Chemistry **22**, 817 (1950); vgl. diese Z. **135**, 60 (1952).

[4] BULL, H. B., J. W. HAHN und V. H. BAPTIST: J. Amer. Chem. Soc. **71**, 550 (1949).

[5] R_p ist das Verhältnis von Länge des gefärbten Flecks zur Strecke, die vom Lösungsmittel durchwandert wird.

[6] Biochemic. J. **48**, 327 (1951).

[7] J. of Biol. Chem. **176**, 367 (1948); vgl. diese Z. **135**, 206, 209 (1952).

[8] J. Amer. Chem. Soc. **55**, 3026 (1933).

und wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser entfernt. Hydrindantin wird nach S. RUHEMANN[1] aus Ninhydrin durch Behandeln mit H_2S dargestellt und aus Aceton umkristallisiert. Reagens: 4 g Ninhydrin und 80 mg Hydrindantin werden in 100 ml redestillierter Methylcellosolve gelöst, die frei von oxydierenden Bestandteilen sein muß (KJ-Stärke-Probe). 160 mg $SnCl_2 \cdot H_2O$ werden in 100 ml Citratpuffer (p_H 5) gelöst und diese Lösung wird unter Umrühren zu der ersten gegeben. Nach einigen Stunden wird das überschüssige Hydrindantin durch Zentrifugieren abgetrennt und das Reagens unter N_2 aufbewahrt. Sämtliche verwendeten Chemikalien sollen möglichst frei von NH_3 sein. Zum Entwickeln des Chromatogramms dient die Methode nach R. CONSDON, A. H. GORDON und A. J. P. MARTIN[2]. Verwendet wird Papier WHATMAN Nr. 4, 56×46 cm. Lösungsmittel sind: 1. wassergesättigtes Phenol, wobei im Entwicklungsgefäß etwas Ammoniaklösung enthalten ist; 2. n-Butanol-Essigsäure-Wasser[3]. Die Laufzeit beträgt 18 Std bei 25° C. Die mit Phenol entwickelten Chromatogramme werden 1 Std an der Luft getrocknet, dann zur Entfernung des Phenols 2mal in redestilliertem Äther gewaschen und schließlich völlig an der Luft getrocknet. Zur Entfernung des n-Butanol-Essigsäure-Gemisches genügt ein 3—4stündiges Trocknen in bewegter kalter Luft. In jedem Falle werden dann die Chromatogramme 15 min bei 100° C erhitzt. Die Aminosäuren erscheinen dann im UV-Licht als hellblau fluorescierende Flecken. Die Flecken werden herausgeschnitten, ebenso gleichgroße Stücke aus demselben Chromatogramm zur Feststellung des Blindwertes. *Entfernen des Ammoniaks*: Die zusammengefalteten Papierstücke werden in Reagensgläser (150×16 mm) gebracht, je 0,5 ml 0,1 n Natronlauge zugefügt und die Gläser über Nacht in einem Vakuumexsiccator über konz. H_2SO_4 stehen gelassen. Dann wird Citronensäure zugesetzt; statt dessen kann auch zum Ninhydrinreagens ein Überschuß von Citronensäure gegeben werden, so daß nach dem Reagenszusatz in jedem Glas ein p_H-Wert von etwa 5 erreicht wird. *Farbenentwicklung*: In jedes Reagensglas wird 1,5 ml Ninhydrinreagens gegeben und 5—10 min mechanisch geschüttelt. Dann stellt man die Gläser 25 min in ein siedendes Wasserbad, kühlt ab, fügt 10 ml dest. H_2O zu, schüttelt und überführt den Inhalt in ein 25ml-Meßkölbchen. Die Reagensgläser werden mit je 10 ml Aceton nachgewaschen und die Meßkölbchen mit dest. H_2O aufgefüllt. Für kleine Mengen Aminosäuren genügt 1 ml Reagens und ein Endvolumen von 10 ml. Farbmessung: Unicam-Spektrophotometer, 10 mm-Küvette, $\lambda = 570$ mμ. Die aus der prozentualen Lichtdurchlässigkeit berechneten Extinktionswerte werden durch die Leerwerte korrigiert. Zur Berechnung des Aminosäure-N wird eine Eichkurve aufgestellt. Mit dieser Methode können 1—30 μg α-NH_2-Stickstoff einer Aminosäure bestimmt werden. Sie eignet sich nicht für die Bestimmung von Prolin und Oxyprolin, die mit dem Ninhydrinreagens eine Gelb- bis Braunfärbung mit einer maximalen Lichtabsorption von $\lambda = 440$ mμ geben.

Zur Lokalisierung von Purinen und Pyrimidinderivaten in Papierchromatogrammen machen TH. WIELAND und L. BAUER[4] von der Eigenschaft dieser Verbindungen Gebrauch, Licht von 250—260 mμ zu absorbieren. Die Chromatogramme werden mit sehr verdünnter (etwa 0,005%iger) Lösung von Fluorescein in 0,5 n Ammoniak besprüht und, ohne sie ganz zu trocknen, im gefilterten UV-Licht betrachtet. Als Lichtquelle dient eine Hanauer Analysenquarzlampe, deren Licht durch ein UG5-Glas (Schott u. Gen.) und eine mit Chlor von Atmosphären-

[1] J. Chem. Soc. **99**, 792 (1911).
[2] Biochemic J. **38**, 224 (1944).
[3] PARTRIDGE, S. M.: Biochemic J. **42**, 238 (1948).
[4] Angew. Chem. **63**, 511 (1951). Organ.-chem. Inst. d. Univ. Mainz.

druck gefüllte, 30 mm dicke Quarzküvette tritt, in die noch ein Tropfen Brom eingebracht ist. Die absorbierenden Substanzen erscheinen auf gelbgrünem Untergrund als dunkle Flecken. Erfassungsgrenzen: 5—10 μg im pfenniggroßen Flecken.

In der gleichen Arbeit teilen die Verfasser einige Beobachtungen zur *Papierchromatographie der Aminosäuren* mit. *Leucin* und *Isoleucin* lassen sich mit einer Mischung aus 70 Vol. Methyläthylketon, 15 Vol. Pyridin und 15 Vol. H_2O trennen. Da aus Ketonen und aromatischen Aminosäuren heterocyclische Säuren entstehen, die mit Ninhydrin viel schwächere und anders getönte Farbreaktionen geben als die Ausgangsaminosäuren, müssen diese bei Verwendung ketonhaltiger Lösungsmittel auf folgende Weise nachgewiesen werden: 1. *Tryptophan*: Das Chromatogramm wird mit einer 1%igen Lösung von frisch destilliertem Zimtaldehyd in Methanol besprüht und nach dem Verdunsten des Methanols in eine möglichst konzentrierte Atmosphäre von HCl-Gas gebracht. Tryptoph n gibt dunkelrotbraune Flecken. Erfassungsgrenze 5 μg. *Prolin* und *Oxyprolin* geben schwächere violettbraune Färbungen, *Oxytryptophan* gibt eine gelbe Farbreaktion. — 2. *Tyrosin* wird mit diazotierter Sulfanilsäure oder durch Fluorescenzlöschung mit der Fluorescein-Sprühmethode nachgewiesen, wobei man das Reagens in 0,1 n Natronlauge anwendet. H. Sperlich.

Die papierchromatographische Trennung von Nicotinsäure, Nicotinsäureamid, Trigonellin und Tryptophan war Gegenstand einer Untersuchung von R. Munier[1]. Es wurden die Methode der aufsteigenden Entwicklung[2], das Papier Durieux 122 und die schon beschriebene Anordnung[3] benutzt. Als bewegliche Phase bewährten sich folgende Gemische (neutral, sauer und alkalisch):

I. 50 Vol.-T. n-Butanol, 30 Glykolmonochlorhydrin und 53 Wasser. II. 50 n-Butanol, 10 Glykolmonochlorhydrin, 10 Eisessig, 90 Wasser. III. 50 n-Butanol, 30 Glykolmonochlorhydrin, 10 Eisessig, 150 Wasser. IV. 50 n-Butanol, 30 Glykolmonochlorhydrin, 2 Ammoniak (22° Bé) und 60 Wasser. Andere Gemische aus n-Butanol, Salzsäure, Eisessig, Ammoniak wurden bereits angegeben[4]. Ein Gemisch von je 30 μg Nicotinsäure, Nicotinsäureamid, Trigonellin und Tryptophan ließ sich am besten mit einem Gemisch von 100 Vol.-T. n-Butanol, 30 Eisessig, 88 Wasser oder 100 Teilen n-Butanol, 1 T. Ammoniak (21° Bé) und der zur Sättigung notwendigen Menge Wasser trennen. Bei einem genügenden Laufweg sind die Trennungen ausgezeichnet mit runden Tüpfeln. In der salzsauren Lösung (100 T. n-Butanol, 20 Salzsäure [22° Bé] und 39 Wasser) sind die R_f-Werte von Nicotinsäure, Nicotinsäureamid und Trigonellin einander sehr ähnlich, so daß eine Substanz die andere stört. Zur Trennung muß dann eine besondere Technik angewendet werden. Es ist auch zweidimensionale Technik anwendbar. Die Markierung der Tüpfel erfolgt nach dem Trocknen bei 105° C durch Auflegen der Chromatographierstreifen auf hartes Photopapier und Belichtung mit einer Quecksilberdampflampe nach dem Vorgang von R. Markham und J. D. Smith[5]. Nach Entwicklung des Papiers erscheinen die

---

[1] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **33**, 857 (1951). Service de Chimie biologique (Prof. Macheboeuf) Institut Pasteur, Paris.

[2] Williams, R. J. u. H. Kirby, Sciences **107**, 481 (1948); vgl. diese Z. **135**, 59 (1952).

[3] Munier, R. u. M. Macheboeuf, Bull. Soc. Chim. biol. **31**, 1144 (1949); vgl. diese Z. **135**, 356 (1952); R. Munier „Microchromatographie de partage des alcaloides et de diverses bases azotés biologiques." Diss. Paris 1950.

[4] Munier, R. u. M. Macheboeuf, Bull. Soc. Chim. biol. **32**, 192 (1950); vgl. diese Z. **135**, 356 (1952).

[5] Nature **160**, 250 (1949); Biochemic. J. **46**, 509 (1950); vgl. diese Z. **131** 287 (1950).

Tüpfel weiß auf schwarzem Grunde infolge der UV-Absorption der betreffenden Verbindungen; die Empfindlichkeit entspricht einer Menge von 5—10 μg.

H. Freytag.

Farb- und Fluorescenzreaktionen von Nicotinsäurederivaten und die papierchromatographische Trennung dieser Verbindungen beschreiben E. Kodicek und K. K. Reddi[1]. Zur Sichtbarmachung der Chromatogramme dient bei tertiären Pyridinverbindungen die Bromcyan-Reaktion nach W. König[2], bei quarternären Pyridinverbindungen mit der Seitenkette CO-NH-R die bläulich-weiße Fluorescenz, welche diese Stoffe nach Behandlung mit Methyläthylketon und Ammoniak zeigen. Die nach der absteigenden Methode auf Whatman-Papier Nr. 1 entwickelten Chromatogramme werden bei Zimmertemperatur getrocknet und in folgender Weise behandelt: 1. Tertiäre Pyridinverbindungen. Das trockene Papier wird bei Zimmertemperatur in einem verschlossenen Glasgefäß 1 Std über eine Bromcyanlösung gestellt, die nach Y. L. Wang und E. Kodicek[3] bereitet ist. Dann wird es mit folgendem Reagens besprüht: 2 g p-Aminobenzoesäure in 75 ml 0,75 n Salzsäure, mit 96%igem Äthanol auf 100 ml aufgefüllt. Farbreaktion: Gelb, Orange bis Rosa. Erfassungsgrenze: 0,1 μg. 2. Quarternäre Pyridinverbindungen. Das trockene Papier wird bei Zimmertemperatur in einem verschlossenen Glasgefäß 1 Std über eine Mischung von Methyläthylketon und Ammoniak (1 : 1) gestellt. Im UV-Licht: bläulich-weiße Fluorescenz. Mengen, die 0,05 μg Nicotinsäure entsprechen, sind noch nachweisbar. Als Lösungsmittel bewährten sich für die tertiären Pyridinverbindungen: n-Butanol-Wasser, n-Butanol-Wasser + 0,1% Ammoniak, 80%iges Aceton, Methyläthylketon-Essigsäure-Wasser 49 : 1 : 50; für die quarternären Verbindungen, mit Ausnahme der Di-phospho- und Tri-phosphopyridin-nucleotide: 60- oder 80%iges n-Propanol. Für die beiden letzten Verbindungen waren am geeignetsten: Aceton 60%, n-Propanol 60% oder 60% Ammoniumsulfat in 0,1 m Phosphatpuffer (p_H 6,8) mit 2% n-Propanol.

H. Sperlich.

M. Beran und V. Šícho[4] beschreiben ein Verfahren zur *papierchromatographischen Bestimmung von Vitamin B_1 (Aneurin)* unter Benutzung der Thiochromreaktion. Man kann das Verfahren benutzen, um Vitamin B_1 neben Vitamin B_2 (Lactoflavin) und Tiochrom nachzuweisen. — Die Verfasser verwendeten das Papier Schleicher & Schüll Nr. 595 und die chromatographische Technik von R. Consden, A. H. Gordon und A. J. P. Martin[5]. Als Lösungsmittel dienten n-Butanol-Wasser (1 : 1), $R_f = 0{,}05$; Essigsäure-n-Butanol-Wasser (1 : 4 : 5) $R_f = 0{,}76$; Pyridin-Wasser (1 : 1) $R_f = 0{,}78$; Pyridin-n-Butanol (1 : 1) mit Wasser gesättigt, $R_f = 0{,}31$; Collidin-Lutidin (1 : 1) mit Wasser gesättigt, $R_f = 0{,}31$; Phenol mit Wasser gesättigt, $R_f = 0$. Nach dem Trocknen wurden die Papiere mit einem Gemisch gleicher Raumteile 10%iger NaOH- und 0,1%iger $K_3Fe(CN)_6$-Lösung besprüht. Dadurch werden Vitamin B_1 und andere Stoffe, welche eine positive Thiochromreaktion geben, in Thiochrom übergeführt, das schon in sehr kleiner Menge an der hellblauen Fluorescenz im filtrierten UV-Licht erkannt wird. Vitamin B_2 ist durch seine gelbe Fluorescenz im UV-Licht gekennzeichnet, auf die *vor* Behandlung der Papiere mit NaOH-$K_3Fe(CN)_6$-Reagens geprüft wird. Man bezeichnet die gelb fluorescierenden B_2-Flecken, führt die Thiochromreaktion durch und findet dadurch B_1. In älteren Vitamin B_1-Präparaten

[1] Nature (Lond.) **168**, 475 (1951). Dunn Nutrit. Laborat., Univ. Cambridge.
[2] J. prakt. Chem. **69**, 105 (1904).
[3] Biochemic. J. **37**, 530 (1943).
[4] Chem. Listy **54**, 154 (1951) [Tschechisch].
[5] Biochem. J. **38**, 224 (1944); vgl. diese Z. **130**, 296 (1949/50); **132**, 430 (1951).

fanden die Verfasser außer B_1 drei andere Stoffe (zwei mit niedrigeren R_f-Werten, einen mit höherem R_f-Wert), deren Identität nicht feststeht.

A. Kurtenacker.

Für die *Mikrobestimmung von Vitamin C* auf Papierchromatogrammen mißt man nach Birgit Monnberg[1] die Farbtiefe der Flecke, die nach dem Besprühen des Chromatogramms mit $AgNO_3$-Lösung entstehen. Zur Aufstellung der Eichkurve werden je 25 ml von Lösungen benützt, die 2,5—12,5 μg reine Ascorbinsäure enthalten. Nachdem die entwickelten Chromatogramme mit dem $AgNO_3$-Reagens besprüht worden sind, werden sie bei etwa 60° C 20—30 min getrocknet. Die Farbtiefe der entstandenen Flecke wird mit dem Evans-Reflektometer (Evans Electroselenium Ltd. Harlow) gemessen, das für die ursprüngliche weiße Farbe des Papiers auf 100 eingestellt wird. Die besten Ergebnisse werden erhalten, wenn die Analysenlösungen 2,5—10 μg Ascorbinsäure, entsprechend 10—40 mg/100 ml, enthalten. Die Methode läßt sich auch für die Bestimmung *reduzierender Zucker* verwenden.

H. Sperlich.

Die papierchromatographische Trennung von DDT-Derivaten wurde von F. P. Winteringham, A. Harrison und R. G. Bridges[2] untersucht. Mischungen der Verbindungen $(Br^*C_6H_4)_2CHCCl_3$ (I), $(Br^*C_6H_4)_2C{=}CCl_2$ (II) und $(Br^*C_6H_4)_2CHCOOH$ (III) (die alle radioaktives Brom [82] enthalten) können in folgender Weise eindimensional chromatographiert werden:

Das Papier wird zunächst durch Äther gezogen, der 2% Vaseline enthält. Man läßt den Äther abdunsten und bringt dann die Probelösung (z. B. in Benzol) von etwa 50 μg jeder Komponente so auf, daß die Vaseline nicht fortgewaschen wird. Dann wird entwickelt, indem man eine Lösung von 80% Äthylalkohol mit 15% Wasser und 5% Ammoniaklösung (d = 0,880) absteigen läßt. Die R_f-Werte betragen unter diesen Umständen 0,44 für I, 0,35 für II und 0,75 für III. Die Kennzeichnung erfolgt mittels eines geeigneten Geiger-Müller-Zählers.

Ein Isotopenaustausch unter den Substanzen wurde nicht beobachtet.

K. Cruse.

Zur papierchromatographischen Trennung von Sulfonamiden empfiehlt Alan E. Steel[3] als bestes Lösungsmittel eine Mischung von n-Butanol-Essigsäure-Wasser (50 : 15 : 35). Reagenzien zur Sichtbarmachung: A. 0,1 g $NaNO_2$ in 1 ml H_2O wird mit 10 ml n-Butanol geschüttelt und 0,3 ml konz. HCl unter Schütteln zugefügt. Nach einigen Minuten (Absetzen von NaCl) kann das Reagens verwendet werden; es ist einige Tage haltbar. B. 1%ige alkoholische Lösung von Dimethyl-α-naphthylamin oder einer ähnlichen Kupplungskomponente. Die getrockneten Chromatogramme werden erst mit der Lösung A und nach 1 min mit der Lösung B besprüht. — Erfassungsgrenze: 1 μg.

H. Sperlich.

Die Anwendung der Papierchromatographie auf Lackrohstoffe bearbeiten H. P. Kaufmann, J. Budwig und C. W. Schmidt[4] und berichten zunächst über Ergebnisse der papierchromatographischen Untersuchung der Standölkochung von Leinöl. — Für die Trennung der freien Fettsäuren von den Glyceriden stellt man von den einzelnen Proben 5%ige Lösungen in Toluol her, tropft gleiche Mengen

[1] Suomen Kemistil. Ser. B, **24**, 61 (1951).

[2] Nature (Lond.) **166**, 999 (1950). Pest Infestation Laborat., London.

[3] Nature (Lond.) **168**, 877 (1951). Biochem. Labor. Royal Bath Hospital, Harrogate.

[4] Fette u. Seif. **53**, 408 (1951); vgl. auch **52**, 331, 713 (1950); **53**, 285, 390 (1951); vgl. diese Z. **135**, 283 (1952).

(0,2—0,4 mg) der Proben auf das Papier Nr. 1101 L (S. & S.) und entwickelt nach Abdunsten des Toluols aus 99%igem Methanol 30—40 min. Durch anschließende Behandlung mit Kobaltacetat- oder anderen Schwermetallsalzlösungen bilden sich die fettsauren Salze. Nach gutem Trocknen ist die Trennung durch Kontrastfärbung mit Eriochromcyanin oder Rhodamin B gut zu erkennen. Die Glyceride bleiben zurück, die Fettsäuren wandern. Die Kontrastfärbung erfolgt nach besonderen Vorsichtsmaßregeln durch schnelles Hindurchziehen durch die Lösung und anschließendes Ablöschen mit Filtrierpapier. Die Menge der Fettsäuren und die Flächengröße der entwickelten Flecken stehen in einem logarithmischen Verhältnis. Die einzelnen Fettsäuren wurden mit Reagenzien, über die bereits berichtet wurde, getrennt nachgewiesen. Die früher entwickelte papierchromatographische Bestimmung der Jodzahl wird auf Anwendbarkeit auf konjugierte Doppelbindungen noch geprüft.

Für die *Trennung der Glyceride* von den Polymerisaten dient 99%iges Aceton als Entwicklungsflüssigkeit. Aus Papier Nr. 1101 L muß man störende Bestandteile durch Aufsteigenlassen von Aceton vorher entfernen. Die Polymerisate bleiben zurück, während die Glyceride wandern. Es erfolgt auch Zerlegung nach dem Grade des ungesättigten Charakters. Durch „fraktionierte Entwicklung", anfangs mit 99%igem Methanol, anschließend mit 99%igem Aceton, werden die Fettsäuren auch hierbei gesondert erfaßt. Die Steighöhe des Methanols wird markiert, das Papier getrocknet, und nun läßt man das Aceton bis 5 cm unterhalb der Markierung aufsteigen. W. Schmieden.

Eine neue chromatographische Technik zur Trennung und Identifizierung von Terpenen entwickelten J. G. Kirchner, J. M. Miller und G. J. Keller[1] bei ihrer Untersuchung der Aromastoffe von Citrusfrüchten. Sie besteht in der Verwendung von Glasstreifen, die mit einem fluorescierenden Adsorbens bestrichen sind (chromatostrip) und die wie ein Papierchromatogramm entwickelt werden. Arbeitstechnik: Die Adsorptionsmischung besteht aus 19 g eines Adsorbens (für Terpene am besten Kieselsäure), 1 g Amioca-Stärke und als fluorescierendem Bestandteil 0,15 g Zinksilicat und 0,15 g Zinkcadmiumsulfid. Die sorgfältig gemischten Bestandteile werden in einem 250 ml-Becherglas mit 36 ml dest. H_2O versetzt, unter beständigem Umrühren auf einem Wasserbad von 85° C erhitzt, bis eine dicke Paste entsteht (1,75 min) und noch 30 sec unter Umrühren bei dieser Temperatur gehalten. Man entfernt das Becherglas vom Wasserbad und setzt sofort 2—7 ml H_2O zu, bis sich eine dünne Paste bildet. Die Mischung wird dann auf Glasstreifen (0,5 × 5,25 inch. oder länger) oder Glasplatten (für zweidimensionale Chromatogramme) aufgestrichen. Ein gleichmäßiger Belag wird erzielt, wenn der Glasstreifen dazu zwischen zwei Führungsschienen aus Glas gelegt wird, die 0,02 inch. höher als der Streifen sind. Die präparierten Streifen werden dann 15 min bei 105° C getrocknet und noch warm in einen mit gepulvertem KOH beschickten Vakuumexsiccator gebracht, wo sie 30 min bei 3 mm Hg verbleiben. Das Vakuum wird mit getrockneter Luft beseitigt. Vor dem Gebrauch dürfen die Streifen nicht länger als 10 min der Luft ausgesetzt werden. Zur Erzielung reproduzierbarer R_f-Werte sind diese Trocknungsbedingungen genau einzuhalten. Zur Herstellung eines säurebeständigen Adsorbens wird als Bindemittel an Stelle von Stärke Gips (20%) verwendet. In diesem Falle wird die trockene Mischung mit genügend H_2O zu einer dünnen Paste angerührt und sofort auf die Glasstreifen gestrichen. Die Streifen werden bei 75° C getrocknet und sofort nach dem Abkühlen verwendet. Die weitere Technik ist die gleiche wie bei der Papierchromatographie; als Entwicklungsgefäße

[1] Analytic. Chemistry **23**, 420 (1951). Bur. of Agricultural and Industrial Chemistry, U. S. Dept. of Agric. Pasadena, Calif.

dienen Reagensgläser, die 1,5 ml des frisch bereiteten Lösungsmittels enthalten. Die in Hexan gelösten ätherischen Öle werden nahe dem unteren Ende der Streifen aufgebracht. Lösungsmittel: Hexan, CCl_4, $CHCl_3$, Benzol, 15% Äthylacetat in Hexan (besonders bewährt). Reagenzien und Reaktionen: 1. Fluorescein-Brom: Der getrocknete Streifen wird mit einer 0,05%igen wäßrigen Lösung von Fluorescein besprüht und mit Bromdämpfen behandelt. Bromabsorbierende Substanzen erscheinen als gelbe Flecke auf rosa Untergrund. 2. Pulegon, Carvon, p-Cymen und Cinnamaldehyd erscheinen im kurzwelligen UV-Licht als dunkle Flecke auf dem fluorescierenden Adsorbens. 3. o-Dianisidin in Eisessig (für Aldehyde). 4. konz. H_2SO_4 (für reaktionsträge Verbindungen, insbesondere 1,8-Cineol). Ein Spezialzerstäuber und besondere Vorsichtsmaßnahmen für dieses Reagens werden beschrieben. 5. konz. H_2SO_4 mit 5% konz. HNO_3 (für Campher). Die besprühten Chromatogramme werden mit der Schichtseite auf einen Streifen aus Glasgewebe gelegt und auf einer Heizplatte auf 500° C erhitzt, bis die Säure verdampft ist. Der Glasstreifen wird vorsichtig vom Adsorbens entfernt und dieses mit Hilfe des Glasgewebes umgedreht. Es erscheinen schwarze Flecken auf weißem Grund. 6. 0,3% Bromkresolgrün in 80 vol%igem Methanol, + 8 Tr. 30%ige NaOH je 100 ml. Säuren erscheinen als gelbe Flecken auf grünem Untergrund. H. Sperlich.

Säulenchromatographie. *Die Verteilungschromatographische Trennung von Phenol aus Gemischen mit Kresolen* und weiteren Homologen gelingt R. J. Zahner und W. B. Swann[1] unter Berücksichtigung der Tatsache, daß der Verteilungskoeffizient des Phenols im System Cyclohexan-Wasser von dem seiner Homologen beträchtlich verschieden ist, und daß Kieselsäure aus diesem System fast ausschließlich die wäßrige Phase adsorbiert.

Zur Herstellung der Trennsäule werden 19 g gepulverter Kieselsäure, die 22% Wasser enthalten soll, mit 10 ml Wasser fein verrieben. Mit 30 ml Cyclohexan wird eine Aufschlämmung erzeugt, mit der die Säule (8 × 150 mm) unter gelindem Überdruck angesetzt wird. Beim Chromatographieren der Probe (5 ml Cyclohexan, etwa 2 mg Phenol enthaltend) darf die Säule unter keinen Umständen trocken werden, da sie dann ihre Aktivität verliert. Das Eluat wird in Einzelfraktionen aufgefangen, deren Absorptionsvermögen im UV verglichen wird.

Sämtliche Homologen des Phenols werden vor diesem eluiert. Selbst bei der schwierigsten Trennung von m-Kresol ist die Phenolabsorption deutlich von der des Kresols abgesetzt, so daß bei Untersuchen von 5 ml-Fraktionen optisch leere Fraktionen dazwischen liegen und die Trennung eines bekannten Gemisches mit m-Kresol zur Standardisierung der Säule benutzt wird (Elution mit 200 ml).

Der Phenolgehalt in Prozent ist durch den Ausdruck $\left(100 \sum \frac{A \cdot v}{\varepsilon}\right)/m$ gegeben, wenn A die Absorption, v das Volumen der phenolhaltigen Fraktion, ε den spez. Extinktionskoeffizienten bedeuten und m den aliquoten Teil der Probe in mg, der in den phenolhaltigen Fraktionen enthalten ist.

Die Genauigkeit des Verfahrens beträgt 2% bei einer Versuchsdauer von nur 2 Std. In längeren Säulen können auch o-Kresol sowie m- und p-Kresol voneinander getrennt werden.

Die chromatographische Trennung von Aminosäuren durch fraktionierte Elution haben S. Moore und W. H. Stein[2, 3] verbessert, indem sie die Trennung an

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1093 (1951). Res. a. Devel. Dept., Socony-Vacuum Lab., Paulsboro, N. J.

[2] J. of Biol. Chem. **192**, 663 (1951). Lab. of the Rockefeller, Inst. f. Medical Research, New York, N. Y.

[3] Stein, W. H. und S. Moore, J. of Biol. Chem. **190**, 103 (1951).

sulfoniertem Polystyrol-Harz (Dowex-50) an Stelle der bisher üblichen Trennsäulen aus Stärke vornehmen. Ein höherer Salzgehalt der Probe braucht dann nicht mehr durch eine Vortrennung beseitigt zu werden, Kohlenhydrate stören ebenfalls nicht mehr. Zur fraktionierten Elution wird nicht mehr Salzsäure steigender Normalität verwendet[1], sondern die Tatsache ausgenutzt, daß auch empfindliche Aminosäuren von Pufferlösungen abgestufter p_H-Werte weniger angegriffen werden.

Vor Herstellung der Säulen (100 cm lang und 0,9 cm Durchmesser) wird das Harz mit 4 n Salzsäure gewaschen (500 g mit 4—8 Litern) und nach kräftigem

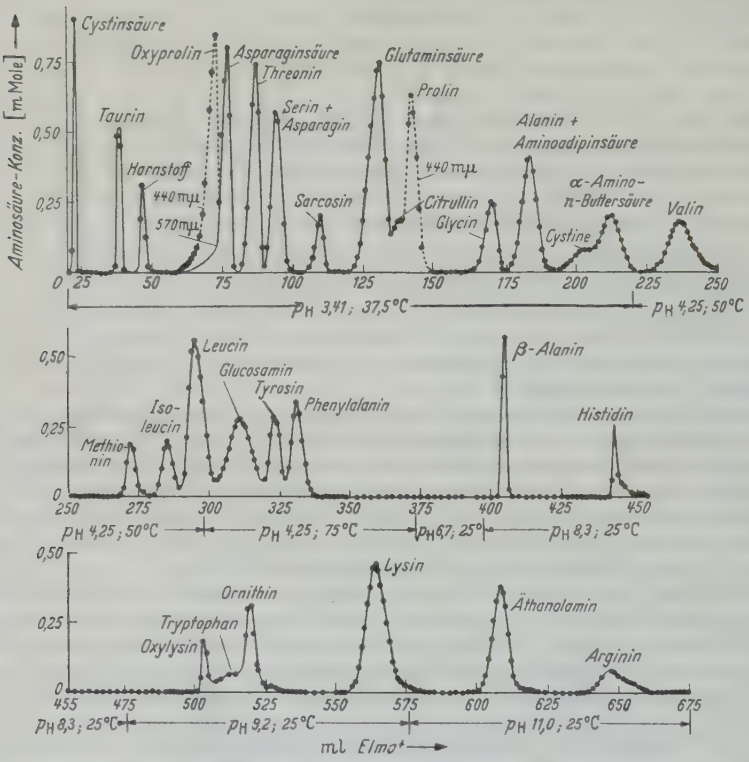


Abb. 1. Trennung eines synthetischen 32-Komponentengemisches von Aminosäuren und verwandten Verbindungen nach MOORE und STEIN.

Nachspülen mit Wasser noch mit dem dreifachen Volumen 1 n Natronlauge 3 Std auf dem Dampfbad unter mehrfachem Umschütteln erwärmt. Man läßt absitzen, dekantiert und wiederholt die Behandlung mit Natronlauge noch fünfmal. Dann wird filtriert und mit Wasser durch ein 120-Maschensieb gedrückt.

Zur Herstellung der Säulen werden etwa 110 g Harz im doppelten Volumen 0,1 m Natriumcitrat-Pufferlösung (p_H 3,4) suspendiert. Ein Fünftel der Aufschlämmung wird unter einem Druck von 10—15 cm Hg ins Rohr gefüllt. Der Überdruck wird aufrecht erhalten bis die Flüssigkeit etwa 10 cm unter die Oberfläche der Säulen abgesunken ist, dann erst wird eine zweite Portion aufgebracht, und

[1] STEIN, W. H. und S. MOORE, Cold Spring Harbor Symposia Quant. Biol. **14**, 179 (1950).

schließlich die ganze Säule in dieser Weise hergestellt. Nach Durchlaufen von 100 mlPufferlösung ist die Säule betriebsbereit.

Als Puffersysteme werden A. Citrat-HCl, B. Citronensäure-NaOH, C. prim. Phosphat-sekd. Phosphat, D. Bicarbonat-Carbonat, E. Bicarbonat-NaOH und F. reines Carbonat verwendet. Die p_H-Werte sind eingestellt auf A. 3,42 $\pm$ 0,01 oder 4,25 $\pm$ 0,05 oder 5,0 $\pm$ 0,1, B. 6,5 $\pm$ 0,05 oder 6,7 $\pm$ 0,1, C. 6.8 $\pm$ 0,03, D. 8,3 $\pm$ 0,05, E. 9,2 $\pm$ 0,05 und F. 11,0 $\pm$ 0,05. Allen Pufferlösungen ist zur Vergrößerung der Tropfgeschwindigkeit je Liter 1 ml einer 0,05%igen Lösung von Polyäthylenglykoläther (BRIJ 35) und den sauren Pufferlösungen zur Vermeidung von Methionin-Verlusten etwas Thiodiglykol zugesetzt.

Die Säulen sind mit einem Temperiermantel umgeben, so daß nicht allein bei verschiedenem p_H, sondern auch bei wechselnden Temperaturen chromatographiert werden kann. Werden im Verlauf der Chromatographie auch Temperaturen über 50° verwendet, müssen alle benötigten Pufferlösungen zuvor ausgekocht sein.

Die zu chromatographierende Probe soll am besten etwa 5 mg Aminosäuren in 0,1—1 ml enthalten bei einem p_H-Wert dieser Lösung von 2,5—3,0. Die Probe wird mit 1—2 ml Pufferlösung gemischt. 0,5 ml des Gemisches werden auf die Säule aufgebracht. Chromatographiert wird bei einer Fließgeschwindigkeit von 4 ml je Stunde, d. h. in der Regel ohne Überdruck. 1 ml-Fraktionen werden abgenommen. Durch geeignete Wahl der Reihenfolge der zur Elution verwendeten Pufferlösungen und der jeweils verwendeten Temperatur wird eine vorzügliche Trennung verschiedenster Aminosäuren möglich. Ein Beispiel ist in Abb. 1 (S. 372) wiedergegeben.

Die eluierten Fraktionen werden auf p_H 5 eingestellt und nach der Ninhydrin-Methode photometriert. Sollen nur basische Aminosäuren chromatographiert werden, so lassen sich auch kürzere Säulen verwenden (15 cm). Die Probelösungen sollen dann auf p_H 4 eingestellt sein, die Tropfgeschwindigkeit muß durch etwas Unterdruck gebremst werden.

Zur quantitativen Bestimmung werden die entsprechend Abb. 1 gewonnenen Kurven integriert. Der Gehalt der meisten Aminosäuren läßt sich auf $\pm$ 2% genau ermitteln. Bei basischen Aminosäuren, Glutaminsäure, Cystin und Methionin sind die Ergebnisse meist etwas zu niedrig. Einflüsse der Gewinnung des Harzes, der Herstellung der Säulen, des p_H-Wertes und der Temperatur sowie der Natur des verwendeten Puffers auf die Ergebnisse sind eingehend erörtert.

Die chromatographische Trennung, die Identifizierung und quantitative Bestimmung analoger Nitro- und Nitroso-Verbindungen haben W. R. Edwards jr. und C. W. Tate[1] eingehend untersucht. Das für 1 ml von 0,01 m Lösung entwickelte Verfahren ist zwar mit einem Fehler von $\pm$ 3% behaftet, anderen bisher bekannten Methoden aber überlegen. Im einzelnen wird folgendermaßen analysiert:

1 ml der benzolischen Probelösung wird auf eine Säule aus 9 $\times$ 80 mm Kieselsäure und 33% Celit aufgebracht und mit so viel Gemisch von 96% Benzol und 4% Aceton entwickelt, daß die Säule gerade davon erfüllt ist. Sodann wird unmittelbar anschließend zur Entfernung des Entwicklers mit etwas mehr als der gleichen Menge Petroläther gewaschen, die Säule ausgestoßen und in die zu analysierenden Zonen geteilt. Da nur 2,4-Dinitroresorcin unter diesen Bedingungen an einer Gelbfärbung der Zone kenntlich ist, p-Nitrophenol, p-Nitrosophenol und 2,4-Dinitrosoresorcin aber farblos adsorbiert werden, wird in einer Parallelsäule die Entwicklung durch beispielsweise 6 n Natronlauge, bei 2,4-Dinitrosoresorcin durch 0,005 m $KMnO_4$-Lösung und 0,125 m Natronlauge, sichtbar gemacht und die farblose Analysesäule diesen gefärbten Zonen entsprechend geteilt. Bei 1-Nitro-2-Naphthol und 2-Nitro-1-Naphthol bzw. deren Nitroso-Derivaten werden

[1] Analytic. Chemistry **23**, 826 (1951). Louisiana State Univ. Baton Rouge, La.

bei Entwickeln mit Benzol direkt gefärbte Zonen erhalten, deren Färbung durch Natronlauge verstärkt werden kann.

Die getrennte Zone wird gepulvert, an der Luft getrocknet und als neue Säule mit absol. Äthylalkohol vollständig eluiert. Das Eluat wird sodann spektralphotometrisch analysiert durch Ermitteln der Extinktionskoeffizienten in der Nähe des Absorptionsmaximums, in der Regel zwischen 220 und 310 mμ, und Vergleich mit Standardlösungen.

Die Trennung von Nitro- und Nitroso-Körpern gelingt nach diesem Verfahren einwandfrei, da letztere wesentlich stärker adsorbiert werden. Das Verfahren ist ganz allgemein verwendbar. K. Cruse.

Die Trennung aliphatischer Semicarbazone mittels Verteilungschromatographie führen Gaetano Di Modica und Carlo Spriano[1] mit Hilfe eines Silicagels durch. Handelsübliches Natronwasserglas wird mit dem doppelten Volumen dest. Wasser verdünnt und diese Lösung mit 10 n Salzsäure tropfenweise bis zur sauren Reaktion gegen Thymolblau versetzt. Nach 3 Std nutscht man das Gel ab und wäscht gut mit dest. Wasser. Hierauf verteilt man das Gel in n Salzsäure und beläßt es so 2 Tage. Man nutscht erneut ab, wäscht und trocknet bei 110° C[2]. Die zu trennenden Semicarbazone löst man in mit Wasser gesättigtem Chloroform und schickt diese Lösung durch eine 2 cm breite Röhre, in der sich die Silicagelsäule, die mit 60% Wasser angesetzt wird, befindet. Man wäscht mit wasserhaltigem Chloroform und fängt 20 bis 50-ml-Fraktionen auf. Der nach dem Verdampfen erhaltene Rückstand wird auf seinen Schmelzpunkt geprüft. H. Freytag.

Zur *verteilungschromatographischen Analyse höherer Fettsäuren* bedient sich J. Boldingh[3] eines Systems aus einem (natürlichen oder synthetischen) Elastomeren — vorzugsweise vulkanisiertem Gummi — mit absorbiertem Benzol als fester und stark polaren Lösungsmitteln (Methanol, Aceton und Wasser in bestimmten Verhältnissen) als beweglicher Phase. Auf dieser Basis können auf einer mit Gummipulver[4] beschickten Säule gesättigte Fettsäuren C_6—C_{18} quantitativ getrennt und bestimmt werden. Bei Einzelsäuren genügen Mengen von 2—10 mg, bei Gemischen sind bis zu 40 mg erforderlich. Die Trennung geschieht durch sukzessives Variieren des Lösungsgemisches nach bestimmten Regeln, deren genaue Einzelheiten der Originalarbeit entnommen werden müssen. Durch Einhaltung besonderer Lösungsbedingungen gelingt es ferner, Oxysäuren (*Ricinoleinsäure*) von ihren Grundsäuren zu trennen sowie die Störwirkung anwesender ungesättigter Fettsäuren zu unterdrücken. Auch bezüglich dieser Einzelheiten sei auf die Originalstelle verwiesen. — Versuche, das Prinzip durch Verwendung gummierter Filterstreifen auch der papierchromatographischen Technik zu erschließen, ließen zwar Ansätze eines gleichartigen Verhaltens wie auf der Säule erkennen, wurden jedoch mit Rücksicht auf die geringen Möglichkeiten einer Ortsbestimmung der Säurezonen vorerst abgebrochen. R. Klockmann.

Als elektrometrischen p_H-Indikator verwendet A. A. Mousa[5] auf Platin frisch niedergeschlagenes Arsen. Abb. 1 zeigt die zur Herrichtung einer solchen Elektrode erforderliche Apparatur. In dem Sublimationsgefäß befindet sich metallisches Arsen, oberhalb dessen in etwa 0,5 cm Entfernung ein eingeschmolzener Platin-

[1] Ann. di Chimica **41**, 64 (1951).

[2] Gordon, A. M., A. J. Martin und R. L. Synge, Biochemic J. **37**, 79 (1943).

[3] Rec. Trav. chim. Pays-Bas et Belg. (Amsterd.) **69**, 247 (1950).

[4] „Mealorub", Präparat der Rubberslichting, Delft (Holland).

[5] Analyst (Lond.) **76**, 96 (1951). Fouad I University, Faculty of Sience, Abbassia, Cairo, Ägypten.

draht mit mäßiger Geschwindigkeit in einer sauerstofffreien Stickstoffatmosphäre rotiert. Durch Erhitzen mit einem BUNSEN-Brenner sublimiert man während 5 min Arsen, das sich am Platin und den benachbarten Glasteilen niederschlägt, und läßt dann im Stickstoffstrom erkalten. Die Glasteile der Elektrode schmirgelt man ab. Vor Gebrauch taucht man die Elektrode in eine wäßrige Lösung von As_2O_3. Die Elektrode kann als Indicatorelektrode bei Säure-Base-Titrationen und bei Fällungsreaktionen, die vom p_H-Wert abhängig sind, verwendet werden. Man arbeitet stets in sauerstofffreier Stickstoffatmosphäre. Bemerkenswert ist die augenblickliche Einstellung eines beständigen Potentials und das sofortige Ansprechen auf geringe Veränderung im p_H-Wert, selbst bei Anwesenheit von Cyanwasserstoff, der eine Wasserstoffelektrode oder Chinhydronelektrode unwirksam macht. Wegen der Überspannung von Sauerstoff kann der Kathodenvorgang $O_2 + 2\,H_2O + 4e \rightarrow 4\,OH'$ nicht formelgerecht ausgewertet werden. Die Umrechnung der gemessenen elektromotorischen Kraft auf p_H erfolgt auf Grund eines empirischen Eichdiagramms, indem man einmal Mischungen von Phosphorsäure, Essigsäure und Borsäure mit kohlensäurefreier Lauge unter p_H-Messung mit der Wasserstoffelektrode titriert und sodann die gleichen Titrationen mit der Arsenelektrode ausführt. Es ergaben sich so die Beziehungen:

$$E\ (\text{gemessen}) = 0{,}368 - 0{,}0590\ p_H \text{ bei } 20°\ C,$$
$$= 0{,}355 - 0{,}0597\ p_H \text{ bei } 25°\ C,$$
$$= 0{,}344 - 0{,}0606\ p_H \text{ bei } 30°\ C.$$

Der Temperatureffekt darf nicht vernachlässigt werden.

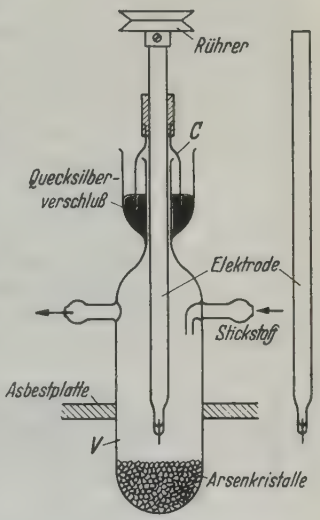


Abb. 1.
Apparat zum Niederschlagen von Arsen an einer rotierenden Elektrode.

Bei Benutzung der Arsenindicatorelektrode zeigen die Titrationskurven von *Cyanwasserstoff*, *arseniger Säure*, *Borsäure*, *Essigsäure*, *Bernsteinsäure*, *Weinsäure*, *Citronensäure* 1 Wendepunkt, die von *Phosphorsäure*, *Arsensäure*, *Maleinsäure*, *Malonsäure* und *Oxalsäure* (im letzten Fall wenig deutlich) 2 Wendepunkte. Auf Grund der bekannten Gleichung von HENDERSON-HASSELBALCH $p_H = p_{k'_a} + \log b\,(a - b)$, wo a die Konzentration der Säure, b die der zugefügten Base und $(a - b)$ die der nicht neutralisierten Säure bedeuten, berechnete der Verfasser den Exponenten der Dissoziationskonstanten der untersuchten Säure und fand ihn in guter Übereinstimmung mit Messungen aus anderen Quellen. Bei der Fällung der Lösungen von $MgCl_2$, $ZnCl_2$ und $CdCl_2$ mit etwa 0,1 n Natronlauge zeigt die Titrationskurve 1 Wendepunkt, aus dessen Lage auf die Bildung der Salze $MX_2 \cdot 3\,M(OH)_2 \cdot [x H_2O]$ zu schließen ist. Die Titration von *Bleinitratlösung* und die von *Aluminiumsulfatlösung* mit Lauge ergibt 2 Wendepunkte. Der 2. Wendepunkt bei Bleinitrat läßt als Deutung die Fällung eines analog wie vorhin zusammengesetzten Salzes zu, während der 1. ein weniger basisches Salz anzeigt. Bei der Fällung von Aluminiumsulfat lassen sich die Stadien basisches Salz, Hydroxyd $Al_2O_3 \cdot [x\,H_2O]$ und Aluminat unterscheiden.

Titrationen mit Kaliumkupfer(III)-perjodat (Percuprimetrische Titrationen)[1] erfordern nach G. BECK[2] die Ausschaltung des Einflusses von Luftsauerstoff, was

[1] Vgl. diese Z. **135**, 217 (1952); **136**, 54 (1952).

[2] Mikrochemie (Wien) **38**, 152 (1951). Medizin.-chem. Inst. d. Univ. Bern.

am einfachsten dadurch erreicht wird, daß man inverse Titrationen ausführt, also die Cu(III)-Lösung vorlegt und die zu titrierende Lösung in die Kupferlösung bis zur Blaufärbung zutropfen läßt. Ferner muß vermieden werden, daß durch Pipetten oder Spritzflaschen Speichel zu den reagierenden Stoffen gelangt, da er reduzierend auf Cu(III)-Lösungen wirkt. Die Titrierlösung stellt man aus 2 Mol Kaliumjodat und 1 Mol Kupfersulfat durch Kochen mit Kaliumhydroxyd und Kaliumpersulfat her. Man gibt Persulfat so lange in kleinen Anteilen zu, bis sich alles Kupfer gelöst hat. Die erkaltete Lösung verdünnt man auf die Kupferkonzentration 0,02 n und stellt gegen eine frisch bereitete Arsenitlösung. Der Verfasser führte percuprimetrische Mikrotitrationen von folgenden organischen Stoffen, meist bei Zimmertemperatur, einige auch bei Siedehitze, aus: *Mannit, Glykogen, Stärke, Fumarsäure, Glycerin, Mannose, Maltose, Lactose, Formaldehyd, Kaliumnatriumtartrat, Acetessigsäure, Ölsäure, Maleinsäure, Diacetyl, Dimethylglyoxim, o-Oxychinolin, Hydrochinon, Resorcin, Brenzcatechin, Vanillin, Chinon, Anilin, Acetanilid, Phenylhydrazin, Pyrogallol, Phloroglucin, Äthylenglykol, Äthylendiamin, Aneurin, Inosit.* Einzelheiten über diese Titrationen in der Originalarbeit. Im allgemeinen werden Doppelbindungen nur schwer angegriffen, ebenso Aldehyde, viel leichter dagegen Verbindungen, die mit Kupfer Chelatkomplexe zu liefern vermögen, also Polyoxyverbindungen in Orthostellung, α-Aminosäuren und Biuretgruppen.

R. Lang.

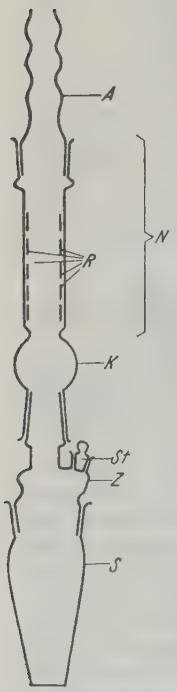


Abb. 1. Gasanalyseapparat nach Malissa.

Ein neuer Gasanalyseapparat für qualitative und quantitative Mikrobestimmungen wird von H. Malissa[1] beschrieben. Der Apparat (Abb. 1) läßt sich in 4 durch Glasschliffe miteinander zu verbindende Stücke zerlegen und somit leicht reinigen. Das Spitzröhrchen (*S*) von normaler Größe nimmt die Lösung auf, aus der das zu bestimmende Gas freigesetzt wird. Der Glasschliffstopfen (*St*) in (*Z*) dient zur Einführung kleiner Reagensmengen. Ein Watte- oder Glaswollpfropfen in (*K*) hält von (*S*) aus hochgerissene Flüssigkeitspartikelchen oder, wenn mit einer bestimmten Lösung getränkt, unerwünschte Bestandteile eines Gasgemisches zurück. Unmittelbar oberhalb von (*K*) nach innen ragende 3 Glasspitzen bieten 4—5 mm hohen, in die eigentliche Nachweiskammer (*N*) lose einfügbaren Ringen (*R*) einen Halt. Vom Glasrohre (*A*) aus kann der Apparat mittels eines Gummischlauches an die Wasserstrahlpumpe oder das Gasometer angeschlossen werden. Die Ringe (*R*) in (*N*) ermöglichen es, mittels eines Korkbohrers oder Locheisens aus weichem Filtrierpapier scharfrandig ausgestanzte mit einer Reagenslösung getränkte Scheibchen (Durchmesser um 0,5—1 mm größer als die lichte Weite der Kammer) derart in (*N*) einzulegen, daß sie der von unten kommende Gasstrom restlos durchströmen muß. — Um feste Proben Reagenzien in (*S*) zuzuführen, ersetzt man den Schliffstopfen (*St*) durch einen Stopfen mit eingeschmolzenem Platindraht. Ein quantitativ zu bestimmendes Gas wird dem Apparat durch ein Glasrohr zugeleitet, das bei (*St*) unter Gummidichtung mit einem bis auf den Boden von (*S*) reichenden feinen Capillarröhrchen verbunden ist; (*S*) selbst ist mit einer Absorptionsflüssigkeit für das Gas beschickt. Das Restgas dringt dann durch die Filterscheibchen, die eine Prüfung auf verschiedene Bestandteile zulassen, um schließlich noch über (*A*) einer Volumsmessung zugeführt zu werden. — Ein Bericht über die praktische Anwendung dieser Apparatur soll folgen. A. Herrmann.

[1] Mikrochemie (Wien) **38**. 213 (1951). Inst. f. Mikrochem. u. Geochem. Techn. Hochschule Graz.

Zur Gasanalyse von Gemischen aus Kohlendioxyd und -monoxyd geben C. H. Toensing und D. S. McKinney[1] ein Verfahren an, mit dem eine Genauigkeit von $\pm$ 0,05% ermöglicht wird. Aus dem Gasgemisch wird zuerst Dioxyd mit Ascarit absorbiert, dann hinterher Monoxyd durch auf 700° erhitztes Kupferoxyd zu Dioxyd oxydiert und dieses wiederum mit Ascarit absorbiert.

Der benützte Apparat (Abb. 2) besteht aus einem genau ausgemessenen, etwa 500 ml großen Kugelgefäß A, das zur Temperaturhaltung von einem Wasserstutzen B umgeben ist und an seinem unteren Ende durch Schlauch mit dem Quecksilberniveaugefäß C verbunden ist. Durch Senken von C saugt man das zu untersuchende,

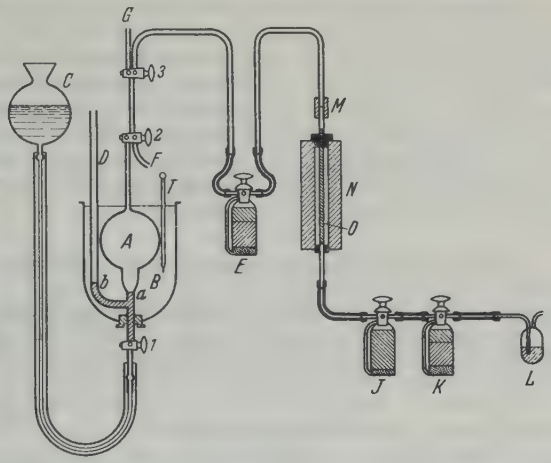


Abb. 2. Apparat zur CO_2- und CO-Bestimmung nach Toensing und McKinney.

mit Magnesiumperchlorat vorgetrocknete Gas vom oberen Einlaß G her an. Nach Ablesung von Temperatur und Druck (Atmosphärendruck + zusätzlichem Überdruck, der durch die Niveaudifferenz a—b zwischen Gefäß A und Seitenarm D gegeben ist) spült man zunächst die Absorptions- und Verbrennungsapparatur von F aus mit reinem Flaschensauerstoff, wobei man auch eine Blindprobe nimmt. Die Strömungsgeschwindigkeit reguliert man durch Tröpfchenzähler L. Dann unterbricht man den Sauerstoffstrom durch Drehen des Hahns 2 und drückt das zu untersuchende Gas aus A langsam im Verlauf von 10—15 min durch das Absorptionssystem EJK und die mit Kupferoxyddraht beschickte, auf 700° angeheizte Quarzröhre M. Nach beendeter Überführung spült man die Gasreste während etwa 45 min mit einem Sauerstoffstrom der Geschwindigkeit von 50 ml pro Minute nach. Die Absorptionsflaschen E und K sind am Boden mit einer Schicht Glasperlen, darüber mit Ascarit und oben mit Magnesiumperchlorat gefüllt; J enthält nur Magnesiumperchlorat. Das ursprünglich vorhandene Dioxyd wird in E, das Monoxyd nach Oxydation zu Dioxyd in K. absorbiert. Es ist notwendig, daß das Verbrennungsrohr M mit Kupferoxyd vollständig in der heißen Zone liegt, da kühles Kupferoxyd Kohlendioxyd festhält. H. Zellner.

Die Tieftemperaturtrennung von Äthan aus Gemischen mit Methan und Luft ist bei der Siedetemperatur von flüssiger Luft oder flüssigem Stickstoff nicht quantitativ, da Äthan bei diesen Temperaturen merklich flüchtig ist. R. L. Slobod[2]

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1524 (1950). Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pa.

[2] Analytic. Chemistry **23**, 361 (1951). The Atlantic Refining Co., Dallas, Tex.

kühlt deshalb mit Hilfe von unter vermindertem Druck stehendem flüssigen Stickstoff auf nahezu —210° C (Tripelpunkt von Stickstoff). Bei dieser Temperatur beträgt der Dampfdruck nur $^1/_{1000}$ des Wertes bei —196° C. Die Trennung ist bei dieser Temperatur so gut wie quantitativ, wenn nicht zu viel Methan anwesend ist. Andernfalls muß die kondensierte Flüssigkeit, die Methan enthält, wiederverdampft und erneut kondensiert werden. Der flüssige Stickstoff *B* (Abb. 3) im zentralen Kühlgefäß *A*, der als Kühlmaterial für das zu analysierende Gas dient, steht unter Atmosphärendruck und wird seinerseits durch den unter einem Vakuum von 63,5—68,6 cm Hg stehenden Stickstoff *C* im Dewar-Gefäß *D* auf etwa —208° C gekühlt; evakuiert wird durch das Rohr *F*. W. Dewald.

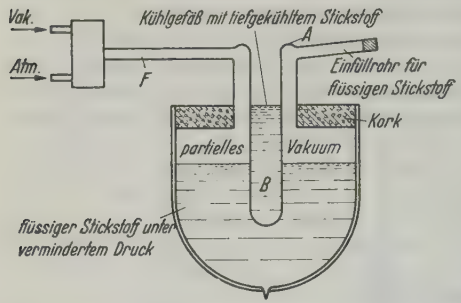
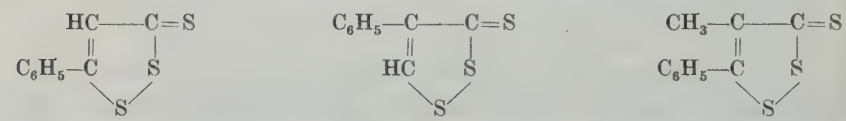


Abb. 3. Apparat zur Erzeugung tiefer Temperaturen nach Slobod.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Als neue organische Reagenzien auf Kupfer, Quecksilber, Platin und Palladium führen M. G. Voronkov und F. P. Ciper[1] 5-Phenyl-1,2-dithiol-3-thion (I), 4-Phenyl-1,2-dithiol-3-thion (II) und 4-Methyl-5-phenyl-1,2-dithiol-3-thion (III) an.



Die genannten Verbindungen sind in Wasser unlöslich, hingegen in Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, Benzol und Schwefelkohlenstoff gut löslich. Die Dithiolthione geben mit einer Reihe von Metallsalzen gefärbte Komplexverbindungen, welche in organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Zur Fällung der Metallsalze werden zu 4 Tropfen 0,6%iger Reagenslösung in CCl_4 einige Tropfen 0,5%ige wäßrige Salzlösung des zu bestimmenden Metalles gegeben. Von den drei untersuchten Verbindungen reagiert I am empfindlichsten mit Hg^{++}, II am empfindlichsten mit Ag^{+}. Mit Pd^{++} reagieren alle drei gleich empfindlich. Die Empfindlichkeiten betragen 3—9 μg Metall/ml. Es wurde gefunden, daß $HgCl_2$ aus neutraler wäßriger Lösung mit I in CCl_4-Lösung quantitativ als Komplex $2\,C_9H_6S_3 \cdot HgCl_2$ gefällt wird. Der Niederschlag wird bei 80—90° getrocknet und gewogen. Die Genauigkeit beträgt 0,3%. I oder II können auch als spezifische und empfindliche Tüpfelreagenzien auf Kupfer verwendet werden. Man tränkt ein Filterpapier mit einer gesättigten ätherischen Reagenslösung, trocknet es und trägt dann einen Tropfen Kupferlösung auf. In Gegenwart von Cu^{++}-Ionen tritt eine schokoladenbraune Färbung, bei geringer Cu-Konzentration eine Rosafärbung auf. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt bei dieser Ausführung 0,4 μg/ml; andere Metall-Ionen stören die Cu-Bestimmung nicht.

Eine neue Farbreaktion auf Magnesiumion beschreibt M. A. Šaškin[2]. Eine frischbereitete Lösung des *Na-Salzes der 1-Amino-2-naphthol-6-sulfosäure (Eikonogen)* bildet in ammoniakalischem Medium mit Magnesiumionen einen grünen

[1] Ž. anal. Chim. **6**, 331 (1951) (Russisch).

[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 748 (1950) (Russisch).

Niederschlag. Man versetzt die zu untersuchende Lösung mit 10—12%iger Ammoniaklösung und 1—2 Tropfen 0,5%iger wäßriger Eikonogenlösung. Bei sehr geringem Magnesiumgehalt wird die Lösung zum Sieden erhitzt. K^+, Na^+, NH_4^+, Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, Ni^{++}, Co^{++}, Cr^{3+}, Fe^{++}, Zn^{++}, Al^{3+}, Ag^+, Pb^{++}, Bi^{3+}, Cd^{++} und Hg^{++} geben diese Reaktion nicht. Größere Beimengungen von Fe^{3+} wirken störend. Cu^{++} bildet den gleichen Niederschlag wie Magnesium, Mn^{++} stört ebenfalls den Nachweis. Die Grenzkonzentration beträgt 1 : 40000. A. Trofimow.

Für den Tüpfelnachweis von Zink eignet sich nach R. Belcher, A. J. Nutten und W. I. Stephen[1] die schon früher für die Zinktitration verwendete Reaktion mit Cyanoferrat(III) und Naphthidin[2]. An Stelle des Naphthidins kann auch 3,3′-Dimethylnaphthidin verwendet werden. Man vermischt 1 Teil einer 5%igen wäßrigen Natriumcyanoferrat(III)-lösung mit 2 Teilen einer gesättigten wäßrigen Lösung des Hydrochlorides von Naphthidin oder 3,3′-Dimethylnaphthidin und fügt zu 1 Tropfen des frisch bereiteten Reagenses auf der Tüpfelplatte einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung. Zink-Ionen ergeben sofort eine rotviolette Färbung[2]. Die Reaktion wird am besten bei der dem Reagens eigenen schwach sauren Reaktion durchgeführt, da die Empfindlichkeit bei stärkerer Acidität rasch abnimmt. Metalle, die mit Ferrocyanid gefärbte Niederschläge bilden, und Oxydationsmittel stören die Reaktion.

Empfindlichkeiten: Naphthidinreaktion, Erfassungs-Grenze 1 μg, Grenzkonzentration 1 : 50000; 3,3′-Dimethylnaphthidinreaktion: Erfassungs-Grenze 0,1 μg, Grenzkonzentration 1 : 500 000. Birgit Fresinius.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Jodid in sehr verdünnten Lösungen verwendet J. L. Lambert[3] ein Reagens, bestehend aus der „Linear A-Fraktion von Kartoffelstärke", Jodat- und Cadmium-Ionen[4]. Dieses farblose Reagens ist bis zu 6 Wochen stabil und in schwachsauren Lösungen (Ameisensäure) anwendbar. Die Reaktion zwischen Jodat- und Jodid-Ionen unter Bildung des blauen J_3^--Stärkekomplexes gibt reproduzierbare und quantitative Resultate und gestattet die Bestimmung von Jodid-Ionen in Konzentrationen bis zu $5 \cdot 10^{-5}$ m herab. — Herstellung der Reagenslösung: Man löst 2,5 g der 2mal umkristallisierten A-Fraktion von Stärke[4] in etwas weniger als 1 Liter kochendem Wasser, löst nach dem Abkühlen 0,40 g Kaliumjodat und 1 g Cadmiumacetat-trihydrat in der Stärkelösung und bringt das Volumen auf 1 Liter. Die Lösung wird dann unter Saugen durch mehrere Lagen von Filter (für Bariumsulfat-Niederschläge) filtriert und in braunen Flaschen aufbewahrt. Einen geringen Niederschlag, welchen man auf dem Boden der Flasche belassen kann, beobachtet man meistens in der ersten Woche. Wird nach längerem Stehen eine deutliche Trübung der Lösung sichtbar, so wird erneut filtriert. — Aufstellung der Eichkurve: Von einer $2.0 \cdot 10^{-4}$ m Cadmiumjodidlösung (0,0732 g CdJ_2 in 2000 ml Wasser) entnimmt man passende Mengen, verdünnt mit destilliertem Wasser auf 18 ml, setzt 1 ml 98—100%ige Ameisensäure und 1 ml Reagenslösung zu und mißt in einem Spektrophotometer (1 cm Küvetten) die optische Dichte bei 625 mμ. Bei dieser Wellenlänge liegt das Absorptionsmaximum der blauen Lösung. Die optimale Zeit zur Farbentwicklung beträgt 15—20 min, eine Ausflockung des blauen Komplexes findet während dieser

[1] Analyst. (Lond.) **76**, 378 (1951).

[2] Vgl. R. Belcher u. A. J. Nutten, J. Chem. Soc. **1951**, 547; vgl. diese Z. **135**, 210 (1952).

[3] Analytic. Chemistry **23**, 1251 (1951). Department of Chemistry, Kansas State College, Manhattan, Kans.

[4] Vgl. dazu J. L. Lambert, Analytic. Chemistry **23**, 1247 (1951); vgl. diese Z. **136**, 299 (1952).

Zeit unter den angegebenen Bedingungen nicht statt. Die Temperatur hat einen ziemlich großen Einfluß, doch ist strenge Temperaturkontrolle nur bei genauen Analysen notwendig. Man entnimmt den Jodidgehalt am besten aus den Eichkurven, die Gerade sind, aber nicht durch den Koordinatenursprung gehen. — Anorganische und organische Substanzen stören im allgemeinen nur, wenn ihre Konzentration genügend groß ist, um den kolloiden Jod-Stärkekomplex auszuflocken. Starke Störungen bewirken S^{--}, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, AsO_2^-, Br^-. Sulfid-Ion wird vor der Jodidbestimmung als unlösliches Metallsulfid entfernt, kleine Mengen Sulfit kann man durch Zusatz von 0,2 ml 40%iger Formaldehydlösung unschädlich machen. Bromid stört durch Entwicklung einer orange bis purpurnen Farbe. Beträgt die Bromid-Ionenkonzentration weniger als ein Hundertstel der Jodidkonzentration, so kann die Störung vernachlässigt werden. H. Schmidt.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Zur Erkennung von Methylketon- und Methylcarbinolgruppen hat Jiro Adachi[1] eine neue Farbreaktion ausgearbeitet, die auf einer älteren Beobachtung von K. Fujiwara[2] fußt. $CH_3 \cdot CO$- und $CH_3 \cdot CH(OH)$-Gruppen enthaltende Verbindungen geben mit Hypochlorit oder Hypobromit Chloroform bzw. Bromoform, die noch in großer Verdünnung beim Erhitzen mit Pyridin, Chinolin oder ihren Homologen intensiv carminrote oder orangegelbe Färbungen entwickeln. Hypojodit ist nicht verwendbar. Die neue Reaktion ist in weit höherem Maße für die genannten Gruppen spezifisch als die Jodoformprobe. F. Neumann.

Eine Nachweismethode für Endiole und Enole der 1,3-Diketone beschreiben F. Weygand und E. Csendes[3]. Sie legen dem Nachweis rotgefärbte Titan(IV)-Komplexe zugrunde, die sich mit Titan(III)-salz in pyridinhaltiger methanolischer Lösung beim Schütteln an der Luft bilden.

Zum Nachweis fügt man zu 3 ml einer Lösung von 1—5 mg Substanz in 95%igem Methanol 1 ml reinstes Pyridin und dann 1 Tropfen der $TiCl_3$-Lösung. Es zeigt sich zuerst eine dunkelbraune bis braunschwarze Färbung, die beim heftigen Schütteln der Flüssigkeit an der Luft in eine orange und ziegelrote bis blutrote übergeht, und in gewissen Fällen entsteht ein ebenso gefärbter Niederschlag. Es können — z. B. von Endiolen — so noch 3—5 μg/ml *Ascorbinsäure* und 2—4 μg/ml *Brenzcatechin* nachgewiesen werden. Abweichend davon verhalten sich die Enole von 1,3-Diketonen. Beim Versetzen einer methanolischen, pyridinhaltigen Lösung einer 1-Enol-3-keto-Verbindung mit $TiCl_3$-Lösung tritt sofort eine dunkelgrüne Färbung auf; beim Schütteln an der Luft schlägt die Färbung sofort nach gelb um. *Dibenzoylmethan* weist in einer Menge von 100 γ/ml eine intensive giftgrüne Färbung auf. *Acetylaceton* liefert in nur methanolischer Lösung weinrote, bei Pyridinzusatz tiefblaue Färbung. In pyridin-methanolischen Lösungen ergeben *Chinone* und ihre Oxyderivate mit $TiCl_3$ die gleichen Färbungen resp. Niederschläge wie Endiole. p-Chinone und p-Hydrochinone [wie etwa Benzochinon, Naphthochinon-(1,4)] geben diese Reaktion nicht. *peri-Oxynaphthochinone (Juglon, 3-Chlorjuglon, β-Hydrojuglon)* reagieren wie Endiole. Kämpferolbiosid verhält sich wie eine 1-Enol-3-keto-Verbindung, *Kämpferol* und *Morin* geben in pyridinhaltiger Lösung die Endiol-

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1491 (1951). Tokyo Bunrika Univ. Tokyo, Japan.

[2] Sitzungsber. Naturw. Ges. Rostock **6**, 33 (1916).

[3] Chem. Ber. **85**, 45 (1951). Chem. Institut der Universität Heidelberg.

Reaktion, obwohl sie diese Gruppe nicht aufweisen. *Aureomycin* und *Terramycin* ergeben Dunkelgrünfärbung, woraus auf Anwesenheit einer 1-Enol-3-keto-Gruppe zu schließen ist. In Pyridin-Methanol ist der Endiol-Nachweis positiv. Durch die $TiCl_3$-Reaktion lassen sich in Methanol 60 μg Aureomycin/ml, in Pyridin-Methanol 6 μg/ml erfassen.

Weitere Einzelheiten über das Verhalten der untersuchten in Frage kommenden Verbindungen sowie über Herstellung und Eigenschaften des Brenzcatechin-Titan-, Ascorbinsäure-Titan-Komplexes und der Titan(III)-Dibenzoylmethan-Verbindung sind aus dem Original zu entnehmen.

Zur Identifizierung und Trennung gewisser Amine kann nach K. W. Wilson, F. E. Anderson und R. W. Donohoe[1] das Verhalten der Stoffe gegenüber *β-Resorcylsäure* dienen. Die Säure gibt mit aliphatischen, besonders auch mit *tertiären Aminen* sowie mit heterocyclischen Basen gut kristallisierende Salze, die definierte Schmelzpunkte besitzen. Zur Gewinnung der Salze löst man 1 g β-Resorcylsäure (durch azeotrope Destillation mit Benzol von der Restfeuchtigkeit befreit) in 10 ml trockenem Äther und fügt das zu untersuchende Amin tropfenweise unter Schütteln zu. Feste Amine werden zunächst in Äther gelöst. In den meisten Fällen entsteht das kristallisierte Salz unmittelbar, manchmal bildet sich zunächst ein Öl, das man durch Kratzen mit einem Metallspatel zur Kristallisation bringt. Die Salze werden abfiltriert, mit trockenem Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. — Aromatische Amine bilden unter den Versuchsbedingungen meist keine Salze. Man kann dies zu Trennungen verwenden. Z. B. kann *Chinolin* von *Anilin* getrennt werden, indem man 1,5 g des Gemisches zu einer Lösung von 2 g β-Resorcylsäure in 15 ml Äther zufügt, über Nacht stehen läßt und dann das abgeschiedene Chinolin-β-resorcylat abfiltriert. Auf diese Art werden 78% des angewendeten Chinolins wiedergewonnen und aus dem Filtrat konnten nach Entfernen des β-Resorcylsäureüberschusses mit Natriumcarbonat 53% des angewandten Anilins gewonnen werden. In ähnlicher Weise lassen sich *Pyridin* und *Dimethylanilin*, sowie *Tri-n-butylamin* und *2-Naphthylamin* trennen. H. Freytag.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Zur Bestimmung des Schwefeldioxydgehaltes in der Atmosphäre verwenden P. F. Urone und W. E. Boggs[2] eine Modifikation des Verfahrens von S. Atkin[3], welches wiederum eine Weiterführung der von A. Steigmann[4] entwickelten colorimetrischen Methode ist. Das Verfahren beruht auf Messung der rotvioletten Färbung, welche SO_2 in einem mit Schwefelsäure entfärbten Fuchsin-Formaldehydreagens hervorruft. Schwefeltrioxyd[3], Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff[5] stören nicht.

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1032 (1951). West Virginia University, Morgantown, W. Va.

[2] Analytic. Chemistry **23**, 1517 (1951). Division of Industrial Hygiene, Ohio Department of Health, Columbus, Ohio.

[3] Analytic. Chemistry **22**, 947 (1950); vgl. diese Z. **134**, 157 (1951/52).

[4] J. Soc. Chem. Ind. **61**, 18 (1942) u. Analytic. Chemistry **22**, 492 (1950); vgl. diese Z. **134**, 276 (1951/52).

[5] Kozlyaeva, T. N., Ž. anal. Chim. (russ.) **4**, 75 (1949).

Reagens: Man bereitet zwei Versuchslösungen: Lsg. I. Zu 228 ml Wasser gibt man 22 ml konz. Schwefelsäure und 8 ml einer 3%igen alkoholischen Lösung von Rosanilin, schüttelt 30 min stark, bis die tief braune Färbung verblichen ist, fügt weitere 142 ml Wasser zu und filtriert nach 3 Tagen von dem gebildeten Niederschlag ab. — Lsg. II. Man verdünnt 5 ml 40%ige Formaldehydlösung mit Wasser zu 100 ml. — Unmittelbar vor Gebrauch mischt man 1 Teil Lösung II mit 10 Teilen Lösung I. — *Analyse:* Man leitet 10 l Luft durch eine Glasfritten-Waschflasche, die mit 10 ml einer 5% Glycerin enthaltenden 0,1 n Natronlauge beschickt ist. Diese Absorptionslösung bewährte sich gegenüber anders zusammengesetzten am besten. Je nach SO_2-Menge füllt man 1 bis 3 ml der Lösung auf 10 ml, versetzt mit 4 bis 2 ml Reagens, läßt 30 min im Thermostaten bei 25° C stehen und mißt dann die Extinktion im Spektralphotometer bei 580 mμ. Ein Blindversuch wird gleichzeitig angesetzt. Der SO_2-Gehalt wird einer Eichkurve entnommen, die mit $NaHSO_3$-Lösungen von bekannten Konzentrationen gewonnen wird. — 1 μg SO_2 kann auf 11%, 10 μg SO_2 können auf 1,1% genau bestimmt werden. Wenn die Luft weniger als 0,1 μg SO_2 je Liter enthält, muß ein größeres Luftvolumen zur Analyse verwendet werden. P. Schmidt.

Wasser, Abwasser. *Die colorimetrische Bestimmung des Calciums* gründet F. J. H. Mackereth[1] auf die Fällung als Pikrolonat und Messung der Farbintensität der gelben Lösung des Niederschlages in Alkohol[2]. Es können 10—100 μg Ca in 5 ml, ja sogar 1 μg Ca in 2 ml, bestimmt werden.

Eine 5 ml Probe mit etwa 10—100 μg Calcium pipettiert man in ein 10 ml-Zentrifugiergläschen ein, das zu einer dickwandigen, ungefähr 1 cm langen und innen 1 mm weiten Spitze ausgezogen wurde. Man setzt 3 ml gesättigte Pikrolonsäurelösung zu und regt die Kristallisation durch Reiben der Wandung mit einem mit Gummimanschette versehenem Stäbchen aus rostfreiem Stahl an. Nach 3 Std sammelt man den kristallinen Niederschlag in der Capillarspitze. Wenn der Niederschlag flockig ist, löst man ihn nochmals in der Wärme und bringt ihn in der Kälte zur Kristallisation. Hierauf zentrifugiert man mit 2000 Umd./min, indem man die Capillare durch einen Gummischlauch schützt. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit gießt man dann vorsichtig ab, wäscht den Niederschlag einmal mit Wasser, spritzt das Gläschen mit kaltgesättigter Pikrolonsäurelösung in feinem Strahl halbvoll und bringt den Niederschlag wieder durch Zentrifugieren in die Spitze. Man gießt dann die Flüssigkeit möglichst weitgehend ab und löst den Niederschlag mit 60%igem Alkohol, wenn nötig durch Erwärmen und durch Rühren mittels einer zu einer Spitze ausgezogenen Pipette. Die Farbintensität der abgekühlten gelben Lösung vergleicht man in verstopften Gläschen mit der Farbe gleichartig behandelter Calciumlösungen von bekanntem Gehalt. Die Eichkurve ist eine gerade Linie. Ein 10facher Überschuß von Mg stört nicht, dagegen stören Cu, Pb, Ba und Sr. — Eine vereinfachte, etwas ungenauere Schnellmethode besteht darin, daß man 5 ml Calciumlösung in einem 10 ml Zentrifugiergläschen mit 1 ml gesättigter Pikrolonsäurelösung auf 35° C erwärmt und dann 3 Std unter häufigem Reiben der Gefäßwand in der Kälte stehen läßt. Der Niederschlag wird dann durch Zentrifugieren am Boden des Gläschens gesammelt, die Farbe der klaren überstehenden Pikrolonsäurelösung wird in einem Colorimeter mit der Farbe von 5 ml Ca-freiem Wasser (aus einer Zinnblase frisch destilliert) verglichen, die man mit der gleichen Menge Pikrolonsäurelösung versetzt hat. Der Calciumgehalt wird der entsprechend hergestellten linearen Eichkurve entnommen.

[1] Analyst (Lond.) **76**, 482 (1951). Freshwater Biological Assoc., Ferry House, Far Sawrey, Ambleside.

[2] Ein ähnliches Verfahren ist bereits früher von R. Klement (diese Z. **128**, 431 [1948]) angegeben worden.

Die Bestimmung von Ammoniak in Seewasser gründet M. Buljan[1] auf die Oxydation des Ammoniaks mit Hypobromit *in alkalischer Lösung* zu Stickstoff. Der Hypobromit-Überschuß wird auf Grund der Entfärbung von Bordeaux B-Lösung colorimetrisch bestimmt. Als Leerwert dient eine gleichgroße Probe Seewasser, die man mit der gleichen Menge Hypobromit *in saurer Lösung* versetzt und das Hypobromit wieder colorimetrisch bestimmt. In saurer Lösung wirkt Hypobromit auf Ammoniak nicht ein.

Von dem Seewassermuster werden drei Parallelproben von genau 50 ml in 100 bis 150 ml große Flaschen einpipettiert. In die erste Flasche A (Leerprobe) gibt man der Reihenfolge nach 1 ml 0,23 n Bromwasserstoffsäure, sodann 2 ml 0,001 n Natriumhypobromitlösung (gewonnen durch Verdünnen der 0,1 n Stammlösung aus 2,5 g Ätznatron und 1,25 ml Brom), die mit 1% 2 n Natriumcarbonatlösung alkalisch gemacht ist, und schließlich 5 ml Lösung von Bordeaux B (0,014 g pro Liter). In die zweite Flasche B pipettiert man zuerst 2 ml Hypobromitlösung, säuert nach 1 min mit 1 ml 0,23 n Bromwasserstoffsäure an und fügt dann 5 ml der Bordeaux B-Lösung zu. In die dritte Flasche C bringt man als Vergleich 0,25 ml Ammonsulfatlösung mit einem Gehalt von 2 μg Ammoniakstickstoff entsprechend 40 g Ammoniakstickstoff pro Kubikmeter, und sodann dieselben Zusätze wie bei Flasche B. Man läßt die Flaschen 2 Std oder über Nacht verschlossen stehen und mißt dann in 4 cm-Küvetten die Blaugrünabsorption mit Doppelfilter Ilford 404 R + Ilford 403 R. Die Konzentration von Ammoniak in mg N/m³ beträgt dann $\frac{40\,(\beta-\alpha)}{\gamma-\beta}$, wenn α, β und γ die gemessenen optischen Dichten der Lösungen in den Flaschen A, B und C sind. $\beta-\alpha$ ist dann proportional der Hypobromitmenge, die durch den NH_3-Gehalt des Seewassers zerstört wurde. $\gamma-\beta$ ist proportional der Hypobromitmenge, die durch die zugesetzten 40 mg Ammoniak-N/m³ zerstört wurde. Diese photometrische Methode ist einfacher und schneller als die Destillationsmethode von A. Krogh[2], ergibt aber etwas abweichende Werte.

H. Zellner.

Das Molybdänblauverfahren der Phosphatbestimmung modifizierten W. S. Wooster und N. W. Rakestaw[3] für den besonderen Zweck der *Phosphatbestimmung im Meerwasser*. Als Reduktionsmittel dient Zinn(II)-chlorid in der Konzentration 2,1 mg Sn^{++} je ml Lösung. In dieser verhältnismäßig hohen Zinn(II)-Konzentration erreicht die Farbintensität in 10 min ihren Maximalwert, der, auf die gleiche Phosphatmenge bezogen, bedeutend höher liegt als bei niedriger Zinnkonzentration. Das Farbmaximum bleibt 20 min bestehen. Die Art der Farbentwicklung ist in Seewasser wesentlich anders als in destilliertem Wasser oder auch in 3,3%iger Kochsalzlösung. Auch die Meßtemperatur ist von Bedeutung. Es ist eine Formel für die Temperaturabhängigkeit angegeben. Zweckmäßigerweise wird bei konstanter Temperatur gearbeitet.

Reagenzien: Molybdänsäurelösung: Man mischt 1 Raumteil einer Lösung von 10 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\,H_2O$ auf 100 ml dest. Wasser mit 3 Raumteilen 1:1 verdünnter Schwefelsäure. Die Lösung wird in dunkler Flasche aufbewahrt und soll nicht mit Gummi in Berührung kommen. — Zinnchlorürlösung: 2,1 g analysenreines granuliertes Zinn löst man in 22 ml analysenreiner Salzsäure und füllt nach etwa 3 bis 4 Std mit dest. Wasser auf 200 ml auf. Man gibt einige Stücke Zinn zu und bewahrt unter Paraffinöl auf. — Standard-Phosphatlösung: Man erhält eine Stammlösung

[1] J. Mar. Biol. Assoc. U. Kingd., **30**, 277 (1951). Institut. za Oceanografiju i Ribarstvo, Split, Jugoslavien.

[2] Biol. Bull. Woods Hole, **67**, 126 (1934).

[3] J. Marine Res. **10**, 91 (1951). Scripps Institution of Oceanography.

durch Auflösen von 408 mg analysenreinem KH_2PO_4 in dest. Wasser, Auffüllen auf 1 l und Zufügen einiger Tropfen Chloroform. Die Lösung enthält 3000 μ-Mole Phosphat pro Liter. Sie wird zum Gebrauch auf das Hundertfache mit phosphatarmem Seewasser (Oberflächenwasser aus großer Entfernung von der Küste) verdünnt. Solches phosphatarmes Seewasser ist etwa 0,3—0,6 μ-molar an Phosphat. Der genaue Phosphatgehalt braucht nicht bekannt zu sein, wenn nur die Verdünnungen genau vorgenommen werden, da bei der Standardisierung nur die Schräge der Kurve im Konzentrations-Absorptions-Diagramm und nicht unbedingt der Absolutwert der Absorption für jede Konzentration bekannt sein muß.

Analysenmethode: Man bringt je 100 ml Probelösung und dest. Wasser (Parallelbestimmungen durchführen!), bzw. je nach Zellengröße einen aliquoten Teil, in einer mit Messingstopfen dicht verschließbaren, etwas mehr als 100 ml fassenden Flasche (vgl. Abb. und Notiz im Original!) auf Meßtemperatur, gibt zu jeder Probe 1,0 ml Molybdänsäurelösung; nach Mischen setzt man 0,2 ml Zinnchlorürlösung zu und mißt nach Durchschütteln und 10—25minütigem Stehen die Absorption in 10 cm-Zellen bei 700 mμ gegen die klaren Reagenslösungen. Zur Aufstellung der Eichkurve verdünnt man Standardphosphatlösung in variablen Verhältnissen mit phosphatarmem Seewasser. Es besteht lineare Abhängigkeit der Absorption von der Konzentration, man bestimmt aus dem Tangens des Neigungswinkels den Absorptionsindex. Falls nicht bei konstanter Temperatur gearbeitet wurde, ist eine Temperaturkorrektur vorzunehmen.

Allmählich sich durch die Einwirkung der Molybdänblaulösung sich bildende Flecken auf den Küvettenfenstern können entfernt werden, indem man die Küvetten mit 10%iger Flußsäure füllt und 15 min damit stehen läßt. Der Fehler in der Absorptionsmessung, der durch die Flecken bedingt ist, kann abgeschätzt werden, indem man die Zellen mit destilliertem Wasser füllt und deren Absorption mißt (Einstellung auf 100% Durchlässigkeit, indem der Lichtstrahl durch Luft gelenkt wird). Der günstigste Konzentrationsbereich liegt bei 1,0—3,5 μ-Molen Phosphat pro Liter. Der relative Analysenfehler wurde zu 2,8% bei einem photometrischen Ablesefehler von 1% bestimmt, zu weniger als 1% bei einem photometrischen Fehler von 0,2%; bei höheren Konzentrationen wird der Fehler größer. Unter Berücksichtigung sämtlicher übrigen Fehlerquellen dürfte die Genauigkeit der Methode etwa 5%, bezogen auf die Phosphatkonzentration, betragen.

Wolfg. Dewald.

Zur Bestimmung von freiem Chlor in Gebrauchswässern (Schwimmbädern usw.) änderten H. A. L. Morris und P. K. Grant[1] die Methode von R. F. Milton[2] etwas ab, um gewisse Mängel des Verfahrens zu beseitigen. Die wesentlichen Änderungen bestehen in der Anwendung etwas größerer Cyanidmengen, Einschalten einer Wartezeit vor Pyridinzusatz und Benützung verdünnter Jodlösung als Farbstandard. Man kann Chlorgehalte bis zu 0,05 Teilen pro Million feststellen. — Zu 20 ml des Wassermusters in einer 25 ml- oder 50 ml-Nessler-Röhre gibt man 3 ml 1%iger Kaliumcyanidlösung und läßt nach Umschütteln 3 min lang stehen. Dann fügt man 1 ml Reagens (1 g Benzidinhydrochlorid, in 100 ml 25%iger wäßriger Pyridinlösung gelöst) zu, mischt und läßt wieder 3 min lang stehen. Man vergleicht dann colorimetrisch mit verdünnten Standard-Jodlösungen. 2,36 ml einer 0,0005 n Jodlösung (durch Verdünnen von 0,1 n Jodlösung jeweils frisch hergestellt) entsprechen 0,10 Teilen Chlor pro Million. Man nimmt zum Vergleich annähernd dieselben Flüssigkeitsmengen, etwa 24 ml, und blickt von oben durch die Nessler-Röhren.

H. Zellner.

[1] Analyst (Lond.) **76**, 492 (1951). Dominion Laboratory Dunedin, New Zealand.
[2] Nature **164**, 448 (1949); vgl. diese Z. **131**, 57 (1950).

Die Bestimmung von Öl in Raffinerieabwässern hat A. F. S. Musante[1] dadurch erheblich verbessert, daß er nach dem Ausschütteln des Wassers mit Benzol das Lösungsmittel nicht wie üblich in offenen Schalen abdampft, wobei große Verluste besonders bei niedrigsiedenden Ölen auftreten, sondern das Benzol größtenteils aus einem Kolben mit aufgesetztem U-Rohr abdestilliert und den Rest vorsichtig aus einem Halbmikrodestillierkölbchen abtreibt. Mit einem tief in den Hals des Kölbchens hineinragenden Thermoelement verfolgt man gegen Ende die Dampftemperatur. Man bricht die Destillation ab, entweder wenn die Temperatur unter 80° sinkt (bei schwerflüchtigem Öl) oder wenn sie auf 88° gestiegen ist (bei leichter flüchtigem Öl). Eine elektrische Widerstandsheizung hält die Heiztemperatur auf 300° konstant. Das Verfahren wurde mit bekannten Mengen von Ölen verschiedenen Siedepunktes geprüft und gab bis herab zu 150° Siedepunkt befriedigende Werte.

F. Neumann.

Zur Bestimmung von Nitrit und Nitrat *in Natriumnitrit und Nitritlaugen* gibt G. A. Ružikov[2] folgende Methoden an: Die Bestimmung von Natriumnitrit beruht auf der Reaktion des Nitrits mit Alkohol in Schwefelsäureüberschuß, wobei Äthylnitrit und Natriumsulfat gebildet werden. Der Schwefelsäureüberschuß wird mit Alkali zurücktitriert. — Man bringt 3 g Nitrit oder 8—10 ml Nitritlauge in einen 250 ml-Erlenmeyer-Kolben, gießt 10 ml Alkohol zu und danach langsam unter Rühren 50 ml 1 n Schwefelsäure. Die Lösung wird 2—3 min gekocht. Nach dem Abkühlen wird der Säureüberschuß mit 1 n Natronlauge zurücktitriert. — Die Bestimmung von Natriumnitrat beruht auf der Reaktion von Nitrat mit Eisen(II)-sulfat in schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von Ammoniummolybdat als Katalysator. Bei Anwesenheit von Nitrit wird dieses vor der Bestimmung von Nitrat in das flüchtige Äthylnitrit übergeführt. Man versetzt 3 g Nitrit oder 5 ml Nitritlauge in einem 700 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 10 ml Alkohol und gibt unter Rühren tropfenweise 15 ml 20%ige Schwefelsäure zu. Die Lösung wird 2—3 min gekocht. Nach dem Abkühlen wird in Gegenwart von Phenolphthalein mit festem Soda bis zur Rosafärbung neutralisiert und dann auf 10—15 ml eingeengt. Man gibt zu der abgekühlten Lösung 25 ml 0,2 n Lösung von Eisenammoniumsulfat, 5 ml 3%ige Ammoniummolybdat-Lösung, 7 ml Schwefelsäure (1,84) und 5 g Natriumbicarbonat zu. Man schließt den Kolben mit einem Korken mit 2 Öffnungen. Durch die eine Öffnung wird zum Einleiten von CO_2 ein Glasrohr durchgeführt. Nach Auflösen des Bicarbonats wird 3—5 min CO_2 durchgeleitet. Man gibt nun 20 ml Schwefelsäure (1,84) und 3 g Bicarbonat zu und hält den Kolben unter gleichzeitigem Einleiten von CO_2 5 min im Sieden. Die im CO_2-Strom abgekühlte Lösung wird mit 400 ml Wasser verdünnt und der Eisensulfatüberschuß mit Kaliumpermanganat zurücktitriert. Nach der beschriebenen Methode ist es möglich, fertige Ware und Nitritlauge mit einem Gehalt von Natriumnitrat bis 12 g/l zu analysieren. Bei höherem Gehalt werden statt 25 ml 0,2 n Eisenammoniumsulfatlösung und 20 ml konz. Schwefelsäure vor dem Kochen der Lösung entsprechend 50 ml Eisenlösung und 40 ml Schwefelsäure angewandt. A. Trofimow.

Zur Bestimmung der Jodzahlen entwickelten M. Atmore und F. Hawke[3] eine neue Makro-Methode unter Benutzung der direkten Einwirkung von Bromdämpfen bei Raumtemperatur. Der Bromüberschuß wird unter vermindertem Druck mittels eines warmen Stickstoff- oder Luftstroms entfernt. Eine Menge von 80—120 mg an hochungesättigtem Öl wird auf beiden Seiten einer Glasplatte (5 × 10 cm) in dünner

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1374 (1951). Sun Oil Co., Marcus Hook, Pa.
[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 360 (1950) (Russisch).
[3] J. South Afric. chem. Inst. **3**, 23 (1951).

Schicht ausgebreitet. Hierzu verwendet man eine 1 mm-Capillare (Abb. 1), die oben eine Erweiterung zur Aufnahme des auszubreitenden Öls zeigt und unten eine plangeschliffene Verbreiterung aufweist. Diese Vorrichtung gestattet Filmdicken von 0,001—0,0015 cm zu erreichen. Die mit dem Ölfilm versehenen Platten werden auf Glasstäben (0,2 cm), wie Abb. 2 zeigt, in einer Bromierungskammer, die flaschenförmig ausgebildet und von einem Metallmantel umgeben ist, 1 Std lang Bromdämpfen ausgesetzt (Ausschaltung des Lichteinflusses). Die Entfernung des Überschusses erfolgt in einem Exsiccator (Abb. 3) unter vermindertem Druck. Nach erfolgter Bromierung verdrängt man durch die geöffneten Hähne der Kammer die Bromdämpfe durch Stickstoff oder Luft. Dann überträgt man die Platten in den Exsiccator und läßt über ihre Oberfläche 1—2 min Stickstoff oder Luft streichen. Hierauf evakuiert man für 5 min und läßt wieder Luft eintreten. Diese Vorgänge wiederholt man noch zweimal, worauf die Platten herausgenommen und ihre Oberflächen 5 min lang mit 80° C warmem Stickstoff oder Luft beblasen werden. Die Platten gibt man in den Exsiccator zurück, der sofort wieder evakuiert wird. Nach dem Auskühlen wird gewogen. Man verfährt derart so lange, bis konstantes Gewicht erreicht ist. Die Jodzahl errechnet sich aus der Gleichung J. Z. $= \frac{158{,}8\,(W_2\text{-}W_1)}{W_1}$ worin W_1 das ursprüngliche Gewicht der Probe, W_2 das der bromierten bedeuten.

Abb. 1. Ölausbreiter.

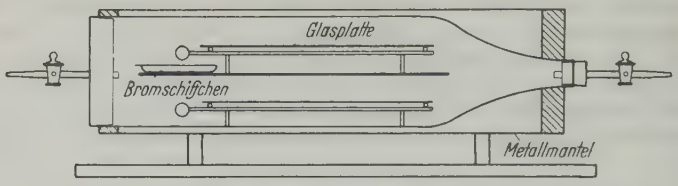


Abb. 2. Bromierungskammer.

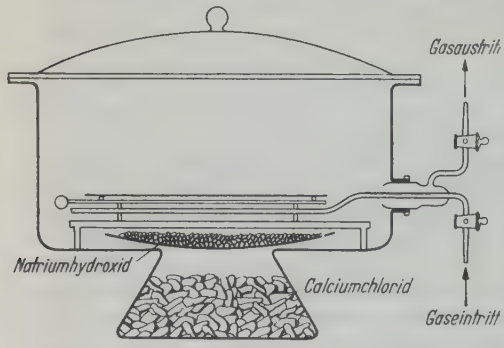


Abb. 3. Apparat zur Entfernung des Bromüberschusses.

Die Bestimmung des monomeren Formaldehyds neben seinen Polymeren in wäßrigen Lösungen mittels der Bisulfitmethode war Gegenstand einer Untersuchung von A. Iliceto[1]. Zu berücksichtigen ist hierbei, daß infolge Verdünnung der Lösung bei Reagenszugabe aus den Polymeren neuer monomerer Formaldehyd entsteht. Beide Reaktionsgeschwindigkeiten sind abhängig vom p_H-Wert. Die OH^--Ionen katalysieren die Hydrolyse der Polymeren 10^7 mal stärker als die H^+-Ionen. Im Bereich p_H 2,5 bis p_H 4 besteht ein sich gleichbleibendes Minimum der Hydrolysengeschwindigkeit[2]. Der p_H-Wert beeinflußt die Geschwindigkeit der Bildung des Bisulfits von monomerem Formaldehyd wesentlich stärker. Sie nimmt daher von p_H 3—7 stark zu. Bei p_H 7 sind die Korrekturen für die Formaldehyd-Neubildung und für den un-

[1] Ann. di Chimica **40**, 711 (1950). Inst. organ. Chem. Univ. Padua.

[2] Wadano, M., C. Trogus und K. Hess: Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 174 (1934).

vollständigen Verlauf der Reaktion mit Bisulfit einander gleich. Daher der Vorschlag, den Hydrolysen- (Verdünnungs-) beginn (bei 0° C) an zwei Titrationsreihen durchzuführen, bei denen das Bisulfit verschieden lange einwirkt. Das verbesserte Verfahren besteht in der Anwendung eines 0,33 molaren Na-acetat-Essigsäure-Puffers von p_H 4,75, bei dem die Geschwindigkeit der Formaldehyd-Bisulfit-Reaktion bereits nach 10 min zu einer benutzbaren Menge führt, die Hydrolysengeschwindigkeit der Polymeren überschreitet hingegen unter diesen Bedingungen nur gering den Minimalwert. Die Hydrolysengeschwindigkeit bleibt sonach von der Bisulfitanwesenheit unabhängig und es ist nur *eine* Extrapolation erforderlich. Eine weitere, verbessernde Modifikation ist möglich durch Zugabe eines Jodüberschusses bei Titration des der Reaktion sich entziehenden Bisulfits, der mit Thiosulfat zurücktitriert wird. Dadurch wird die Bildung des Bisulfitkomplexes unterbrochen; deren Dauer ist daher definiert. In die auf 0° C abgekühlte Pufferlösung gibt man 0,15 bzw. 0,4% der 7—43%igen Aldehydlösungen, damit in der verdünnten Flüssigkeit die Monomeren-Konzentration nahezu konstant bleibt. Von diesem Augenblick an beginnt die Hydrolyse. In Abständen von 1 min überträgt man 25 ml der Lösung in einen Kolben mit Glasschliffstopfen, der 25 ml der gepufferten und auf 0° C gekühlten Bisulfitlösung enthält. Nach genau 10 min titriert man den Bisulfitüberschuß ab, indem man rasch 50 ml 0,1 n Jodlösung zusetzt und dann mit 0,1 n Thiosulfatlösung zurücktitriert. 5—7 solcher Titrationen gestatten eine Extrapolation auf die Zeit Null. H. Freytag.

Den Restkalk in gereinigten Zuckersäften, der sich mit Seifenlösung nur unscharf titrieren läßt, kann man nach W. Fivian und M. Moser[1] mit Komplexon III[2] und Murexid als Indicator rasch und sicher im Dünnsaft und in konzentrierten Sirupen bestimmen, auch wenn letztere stark gefärbt sind und relativ viele Salze enthalten.

Zur Untersuchung der Trocknung von Ölen, Lacken und Harzen haben G. Gorbach und H. Bukowiecki[3] eine Reihe von Mikromethoden entwickelt. 1. Ein dünner Glasfaden wird kurz in das auf etwa 25° erwärmte Öl getaucht. Über einem warmen Heizkörper zieht sich das am Faden haften gebliebene Öl schnell zu kleinen, praktisch einheitlichen Tropfen zusammen, deren Trocknung an der Luft man unter dem Mikroskop beobachtet. Dabei treten zunächst strahlenförmige Spannungen, dann Schichtenbildung und zuletzt Deformation der Oberfläche auf. Der Einfluß von katalytisch wirkenden Metallzusätzen auf die Trocknungsgeschwindigkeit ist auf diese Weise gut zu beobachten. 2. Betrachtet man den Glasfaden unter dem Fluorescenz-Mikroskop, dann nimmt die Fluorescenz des Öls mit fortschreitender Trocknung ab und verschwindet, wenn das Öl ganz getrocknet ist. 3. Hängt man 30 cm lange und 1 cm breite Fließpapierstreifen 1 cm tief in das zu untersuchende Öl, dann saugt sich dieses um so höher hinauf, je langsamer es trocknet. 4. Ähnlich wie Licht wirken auch die bei der Öltrocknung entstehenden Peroxyde auf die photographische Platte, deren Schwärzung der Öltrocknung proportional ist.

Zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von pflanzlichen Harzen (Kolophonium) und Harzsäureestern in Farben und Anstrichmitteln hat Melvin

[1] Chimia **5**, 181 (1951). Chem. Labor. d. Zuckerfabrik u. Raffinerie Aarberg AG.

[2] Vgl. G. Schwarzenbach u. Mitarb.: Helvet. Chim. Acta **32**, 1314 (1949); vgl. diese Z. **135**, 370 (1952).

[3] Fette und Seifen **53**, 631 (1951). Institut für biochem. Technologie u. Lebensmittelchemie d. Techn. Hochschule Graz.

H. Swann[1] die Reaktion von Liebermann[2], die auf der Violettfärbung von Abietinsäure mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure beruht, von neuem untersucht und modifiziert. Unter bestimmten Bedingungen ist diese Reaktion spezifisch für Pflanzenharze und ermöglicht die Unterscheidung von Freiharz und harzsauren Salzen einerseits und Harzsäureestern andererseits. Störungen durch abweichende Färbungen, die durch andersartige Bestandteile in Handelsprodukten entstehen können, werden durch Arbeiten in starker Verdünnung vermieden. Als Lösungsmittel dient Benzol. *Qualitative Prüfung. a) Harzsäureester.* 2 Tropfen bei flüssiger oder 5—10 mg bei fester Ware löst man in 50 ml Benzol, gibt 0,5 ml Essigsäureanhydrid und 1 (bei ausbleibender Färbung 2) Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu und schüttelt 15 sec. Bei Anwesenheit von Harzsäureestern färbt sich das Benzol rotviolett. *b) Freies Harz oder Harzsiccative.* Ebensoviel Substanz wie bei a löst man in 75 ml Benzol, unterschichtet mit 5 ml 18 n Schwefelsäure und fügt 5 bis 10 ml Essigsäureanhydrid in Portionen von je 1 ml hinzu, schüttelt jedesmal 30 sec kräftig durch und kühlt in kaltem Wasser. Eine rote bis violette Färbung der unteren (Schwefelsäure-) Schicht zeigt freies Harz oder Harzsiccative an. Das *quantitative Verfahren* gleicht bei *Freiharz* und *Harztrocknern* im wesentlichen dem qualitativen. Die zu einer Bestimmung angewandte Substanzmenge darf aber höchstens 4 mg Harz enthalten und wird in 100 ml Benzol gelöst. Die Schwefelsäureschicht verdünnt man mit weiterer 18 n Schwefelsäure auf 100 ml, mißt die Extinktion dieser Lösung bei 525 mμ und vergleicht sie mit der von Standardlösungen, die mit reiner Abietinsäure hergestellt werden. Zur *quantitativen Bestimmung von Harzsäureestern* löst man eine 2—15 mg Ester enthaltende Probe in 50 ml Benzol, verfährt weiter wie bei der qualitativen Prüfung und vergleicht die Farbe der Benzolschicht mit stufenweise verdünnten, frisch bereiteten wäßrigen Kaliumpermanganatlösungen (von 20 mg $KMnO_4$ im Liter abwärts). Die Kaliumpermanganatstandards eicht man mit reinen Harzsäureestern. — Die Reproduzierbarkeit seiner quantitativen Verfahren gibt der Verfasser zu $\pm 1\%$ an.

F. Neumann.

Die Bestimmung von p-Aminoacetanilid in Amidonaphtholrot 6 B, C. 1. Nr. 57 (Ext. D & C Red No. 1), in dem es nur zu 0,20% von der Herstellung her als Verunreinigung vorkommen darf (Forderung der *Food and Drug Administration*), wird von K. S. Heine jr. und Wm. J. Sheppard[3] spektrophotometrisch durchgeführt. Das Spektrophotometer muß bei 240 mμ ein Band von 5 mμ isolieren lassen können. Man wägt 500 mg des Farbstoffs in einen 400 ml-Becher, fügt 50 ml Diäthyläther zu und vermischt gründlich. Die ätherische Suspension wird filtriert, das Becherglas mit 10 ml Äther ausgespült und diese Menge ebenfalls durch das Filter gegeben. Hierauf gibt man es mit dem Rückstand in den Becher zurück und suspendiert den Farbstoff erneut in 50 ml Äther. Man filtriert und wäscht den Becher wieder mit 10 ml Äther. Die ätherischen Lösungen vereint man und schüttelt mit fünf 20 ml-Portionen verdünnter (1 : 99) Salzsäure. Die sauren Extrakte erwärmt man auf dem Dampfbade zur Entfernung gelösten Äthers, kühlt ab, verdünnt auf genau 100 ml mit verdünnter Salzsäure und bestimmt die Absorption des Standards (10 mg p-Aminoacetanilid in 100 ml Äthanol, davon 10 ml auf 1 Liter mit obiger verdünnter Salzsäure) und der Prüflösung bei 241 mμ. Mengen von 0,1—0,4% p-Aminoacetanilid lassen sich so im Durchschnitt zu 90% ermitteln.

[1] Analytic. Chemistry **23**, 885 (1951). Paint & Chemical Laboratory, Aberdeen Proving Ground, Md.

[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 1884 (1884).

[3] J. Assoc. Off. Agricult. Chemists **34**, 802 (1951). Division of Cosmetics, Food and Drug Administration, Federal Security Agency, Washington, D. C.

Die Bestimmung von Resorcin in Haarfarben erfolgt nach S. H. Newburger und J. H. Jones[1] spektrophotometrisch nach Extraktion mit Äther. Man muß die Anwesenheit von Netzmitteln berücksichtigen, die in Haarfarben häufig vorkommen.

In Gegenwart von Fettalkoholsulfonaten als Netzmittel überträgt man 5 ml der Probe in einen 50 ml-Rundkolben, fügt 2 ml Salzsäure und einige Carborundumstückchen zu und kocht ½ Std am Rückflußkühler. Nach dem Abkühlen überträgt man in einen 125 ml-Scheidetrichter mit 25 ml Chloroform und 8 ml Wasser. Ist kein Netzmittel vorhanden, so säuert man 5 ml der Probe mit Salzsäure an, verdünnt auf etwa 15 ml mit Wasser und extrahiert mit 3 Portionen Chloroform zu je 25 ml. Unabhängig von der Anwesenheit des Netzmittels verfährt man dann so, daß man die vereinten Chloroformauszüge mit 5 ml Wasser wäscht und das Wasser mit 5 ml Chloroform behandelt. Die Chloroformauszüge verwirft man und fügt die 5 ml Waschwasser zur verbliebenen wäßrigen Fraktion. Die saure wäßrige Lösung schüttelt man nun mit fünf 25 ml-Portionen Äther aus, vereint die ätherischen Auszüge in einem 250 ml-Becher, setzt 25 ml Wasser, das einige Tropfen Salzsäure enthält, zu und erhitzt auf dem Dampfbad bis zum Verschwinden des Äthergeruchs. Nach dem Auskühlen auf Raumtemperatur filtriert man diese Lösung durch Watte in einen 100 ml-Meßkolben, verdünnt mit 0,1 n Salzsäure zur Marke, verdünnt 10 ml dieser Stammlösung mit 0,1 n Salzsäure nochmals auf 100 ml und bestimmt hiervon in der 1 cm-Zelle eines Spektrophotometers die Absorption bei 273 mμ gegen 0,1 n Salzsäure. Ebenso wird die der Standard-Resorcin-Lösung (100 mg Resorcin in 250 ml 0,1 n Salzsäure gelöst und 10 ml davon auf 100 ml mit gleicher Säure verdünnt) gemessen. Es sind dann

$$\% \text{ Resorcin} = \frac{\text{Absorption der Probelsg.}}{\text{Absorption der Standardlsg.}} \cdot C \cdot \frac{1}{50} \cdot \frac{1}{D},$$

worin C die Resorcinkonzentration in Milligramm/Liter und D das spezifische Gewicht der untersuchten Haarfarbe bedeuten.

In sieben Bestimmungen wurden im Mittel 96% Resorcin wiedergefunden. Die größten Abweichungen betrugen + 3 und — 2%. Unterschiede werden durch Anwesenheit von Netzmitteln, wie Triton X-100, Tween 20 und Natriumlaurylsulfat bedingt. Ätherlösliche Substanzen stören. Zur Identifizierung ist besonders die Absorptionskurve des Resorcins in Ammoniak im Bereich von 200—350 mμ geeignet.

Für den Nachweis von „Tweens" arbeitete S. H. Newburger[2] ein Nachweisverfahren aus. Die Tweens sind wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Fettsäureester von Anhydrosorbit. Ihre Wasserlöslichkeit wird durch Ätherifizierung der freien OH-Gruppen mit Äthylenoxyd bewirkt. Die Tweens dienen als Emulgatoren in kosmetischen Präparaten. Der Nachweis gründet sich auf die Arbeiten von C. B. Shaffer und F. R. Critchfield[3] sowie J. Oliver und C. Preston[4], die gefunden hatten, daß feste Polyäthylenglykole, die Verbindungen mit Äthylenoxydketten sind, in saurer Lösung mit Phosphormolybdän- und Kieselwolframsäure in Gegenwart eines Schwermetallkations, wie Barium, unlösliche Komplexe bilden. Unter gleichen Bedingungen erhält man, wie Verf. feststellte, mit den Tweens ebenfalls Niederschläge.

Ausführung: 20—30 mg Tween löst man, gegebenenfalls durch Erwärmen, in 300 ml Wasser. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur fügt man 3 ml Salzsäure

[1] J. Assoc. Off. agricult. Chemists **34**, 787 (1951). Division of Cosmetics, Food and Drug Admin. Federal Security Agency Washington, D. C.

[2] J. Assoc. off. agricult. Chemists **34**, 109 (1951).

[3] Analytic. Chemistry **19**, 32 (1947).

[4] Nature **164**, 242 (1949).

und 10 ml einer 10%igen $BaCl_2$-Lösung hinzu. Ein etwa auftretender Niederschlag wird abfiltriert und verworfen. Unter leichtem Rühren versetzt man mit dem Reagens, das man durch Auflösen von 10 g Kieselwolframsäure ($SiO_2 \cdot 12\,WO_3 \cdot 26\,H_2O$), Neutralisieren mit 10%iger Natronlauge gegen Methylrot und Verdünnung auf 100 ml erhält. Beim Erhitzen koaguliert der Niederschlag, worauf man über Nacht stehen läßt. Infolge Adsorption des Indicators sind die Niederschläge rosa gefärbt. Zur Isolierung der Tweens aus kosmetischen Präparaten verseift man 50 mg 1 Std lang in 25 ml Alkohol mit 1 g KOH. Man spült mit 50 ml mit HCl angesäuertem Wasser in den Scheidetrichter und schüttelt 3mal mit je 15 ml Benzol aus. Die Benzol-Lösungen werden entfernt. Die wäßrige Lösung filtriert man durch einen Wattebausch, wäscht diesen mit 10 ml Wasser und verdünnt das Filtrat auf 100 ml. Man verdünnt 50 ml hiervon bzw. die ganze Lösung auf 300 ml und verfährt wie vorhin angegeben. Bei Verwendung von 50 ml der Stammlösung bleiben die Tweens der Typen 20, 40, 60, 65, 80 und 85 durch Salzsäure und $BaCl_2$ unverändert, mit Kieselwolframsäure-Reagens bilden sich in der Hitze Niederschläge, die über Nacht sich absetzen. Bei Benutzung von 100 ml Lösung bleiben nach Salzsäure- und $BaCl_2$-Zusatz die Tweens 61 und 81 unverändert, während das Reagens eine leicht milchige Trübung verursacht. Beim Erhitzen klären sich die Lösungen, bei erneuter Abkühlung tritt starke Trübung wieder auf. Nach langem Stehen ist etwas Niederschlag beobachtbar. Tween-21-Lösungen bleiben völlig unverändert und niederschlagsfrei.

Die Kieselwolframsäure ist zwar weniger empfindlich als das Phosphormolybdänsäure-Reagens, aber selektiver. Die Durchführung des Nachweises mit diesem entspricht der beschriebenen Methodik. H. Freytag.

Zur qualitativen Bestimmung von silicoorganischen Verbindungen *in Harzen Lacken, Ölen* und anderen technischen Produkten empfehlen A. P. Krešков und V. A. Bork[1] folgende Arbeitsweise: Man glüht eine Probe der zu untersuchenden Substanz mit $Na_2O_2 + Na_2CO_3$, prüft in der Schmelze auf Kieselsäure und überzeugt sich dadurch, ob überhaupt Silicone zugegen sind. Sind sie vorhanden, so werden einzelne Gruppen der Silicone durch die unten angeführten Reaktionen nachgewiesen, bei welchen vorwiegend Tetramethyldiaminobenzophenon(1) als Reagens dient.

Nachweis der Kieselsäure: Man mischt 0,02—0,03 g bzw. 2—3 Tropfen der zu untersuchenden Substanz mit 0,1—0,05 g Na_2CO_3 und 0,01 g Na_2O_2, bringt das Gemisch in die Öse eines Platindrahtes und erhitzt in der Flamme. Die erhaltene Schmelze wird in einigen Tropfen Wasser gelöst und die Lösung zur Zersetzung des Peroxydüberschusses gekocht. Man befeuchtet ein Stück Filterpapier mit der Lösung, bringt dann auf das Papier einen Tropfen 5%ige, mit Salpetersäure angesäuerte Ammoniummolybdatlösung, erwärmt das Papier in der Flamme, bringt auf das Zentrum des Molybdänfleckens einen Tropfen 0,5%ige essigsaure Benzidinlösung und hält das Papier in Ammoniakdämpfe. Blaufärbung zeigt Kieselsäure an.

Prüfung auf Alkyl- und Arylchlorsilane: Man versetzt 1—2 ml Probelösung mit 2%iger Anilinlösung von I. Sind die Verbindungen zugegen, so tritt stürmische Reaktion ein unter Bildung von roten bis rotgelben Niederschlägen. Die Farbtöne sind bei Äthyltrichlorsilan rot mit orange Ton, bei Diäthyldichlorsilan hell, bei Triäthylchlorsilan orange. Es können noch 0,015 g Substanz nachgewiesen werden. Enthält die Probe Phenylradikale (Phenyltrichlorsilan), so färbt sie sich violettrot, wenn man 3—4 Tropfen mit 0,1 g $AlCl_3$ erwärmt und nach dem Abkühlen 2—3 ml benzolische Lösung von I zugibt. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt 1 Tropfen $C_6H_5SiCl_3$. — Versetzt man 1—2 Tropfen Alkyl- oder Arylchlorsilan mit 1—2 ml

[1] Ž. anal. Chim. **6**, 78 (1951) [Russisch].

0,05 n wäßriger Silbernitratlösung, so kann man am Auftreten des weißen AgCl-Niederschlages noch 0,00007 g Äthyl- oder Phenylchlorsilan, 0,00009—0,0001 g Diäthyldichlorsilan oder 0,00013 g Triäthylchlorsilan erkennen.

Reaktionen auf Alkyl- und Arylalkoxysilane. Man erwärmt 1—1,5 ml Jodwasserstoffsäure (D = 1,7) mit 4—5 Tropfen der zu untersuchenden Verbindung im Glycerinbad. Das Reagensglas ist hierbei mit einem Filterpapier bedeckt, das mit gesättigter Hg $(NO_3)_2$-Lösung in Salpetersäure (1:1) getränkt ist. Bei einer bestimmten Temperatur färbt sich das Papier gelb und dann rot. Alkyl- und Arylalkoxysilane reagieren mit HJ bei gleichen Temperaturen wie die entsprechenden Ester der Orthokieselsäure. — Alkoxysilane färben beim Erhitzen mit Borsäure in Gegenwart von konz. Salzsäure die Flamme grün. — Reaktionen mit $AlCl_3$. Man erhitzt 0,5—1,0 ml Alkylalkoxysilan mit 0,07—0,1 g $AlCl_3$, versetzt die Schmelze mit 1—2 ml gesättigter benzolischer Lösung von I oder mit 1—2 ml 1%iger Anilinlösung von I. Es werden hierbei gelbe bis dunkelrote Färbungen erzielt.

Reaktionen auf Tetraalkyl- und Tetraarylsilane. Man erwärmt 0,05—0,1 g $AlCl_3$ mit der gleichen Menge von $(C_6H_5)_4Si$ 10—15 sec und gibt nach Abkühlen 3—4 ml gesättigte benzolische Lösung von I zu. Es bildet sich eine violettrote Färbung. Die Empfindlichkeit beträgt 0,001 g Tetraphenylsilan. — Man erwärmt 15—20 ml konz. Schwefelsäure mit 0,05—0,1 g Tetraphenylsilan 10—15 min, gießt das Gemisch nach Abkühlen in 50 ml Wasser, filtriert und wäscht den Niederschlag und übergießt ihn auf dem Filter mit 0,5%iger essigsaurer Lösung von Methylenblau. Der Niederschlag färbt sich infolge Bildung von Kieselsäure blau. — Man erwärmt 0,5—1 ml Tetraäthylsilan mit 0,1 g $AlCl_3$ 15—20 min. Das Gemisch wird nach dem Abkühlen mit 1—2 ml 1%iger Anilinlösung von I versetzt, wobei ein roter Niederschlag ausfällt. — Man versetzt 1—2 ml Tetraäthylsilan unter Erwärmen tropfenweise mit Brom. Hierbei verschwindet die zunächst gebildete orange Färbung beim Erwärmen. Andere silicoorganischen Verbindungen entfärben die Bromlösung nicht. A. Trofimow.

Für die Bestimmung von Styrol in Äthylbenzol eignet sich nach Nina Hadden und J. A. Perry[1] die spektrophotometrische Bestimmung im Ultraviolett. Das Verfahren ist rascher auszuführen und besonders bei kleinen Gehalten genauer als die maßanalytische Methode[2] und auch genauer als das von den Verfassern versuchte massenspektrometrische Verfahren. Styrol zeigt im Bereich von 2900 bis 3100 Å eine starke Absorption, während die Absorptionsfähigkeit des Äthylbenzols in diesem Gebiet gering ist. Es lassen sich so bis zu 10% Styrol erfassen. Geringe Mengen Benzol und Toluol stören nicht. Die Absorption wird auf die von Äthylbenzol bezogen. Die Eichkurven wurden für die Wellenlängen 2916, 2921, 2967, 3023 und 3067 Å bestimmt. Die Auswahl der Wellenlängen erfolgte, um ohne Verdünnung der Probe auszukommen und die höchstmöglichste Genauigkeit in einem gegebenen Konzentrationsbereich zu erzielen. Da an den Seitenästen einer Absorptionsspitze gemessen wird, müssen die Wellenlängen sehr genau eingehalten werden, was durch Verwendung der Quecksilberlinien als Vergleichslinien gewährleistet wird, von denen zwei (2967 und 3023 Å) auch zur Analyse verwendet werden. Eine Bestimmung ist binnen 5 min durchführbar. H. Freytag.

Eine Methode zur Bestimmung von Schwefel in Petroleum-Fraktions-Bestandteilen mittels Röntgenstrahlen-Absorption beschreiben S. W. Levine und A. H. Okamoto[3]. Die Röntgenstrahlen-Absorptionsanalyse kann auf zweierlei Weise

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1337 (1951). Monsanto Chemical Co., Texas City, Tex.

[2] Marquardt, R. P. u. E. N. Luce, Analytic. Chem. 20, 751 (1948); R. W. Martin, ebenda **21**, 921 (1949); vgl. diese Z. **132**, 308 (1951); **131**, 61 (1950).

[3] Analytic. Chemistry **23**, 699 (1951). Atlantic Refining Co., Philadelphia, Pa.

durchgeführt werden. Die Absorption eines gegebenen Elements mit unbekannten Beimengungen wird entweder in 2 Wellenlängen zu beiden Seiten des Absorptionsmaximums gemessen; oder bei geringfügigen bzw. bekannten Beimengungen wird die Absorption des Elements als Basis verwendet. Diese 2. Methode eignet sich zur Schwefelbestimmung in Petroleum, welches im allgemeinen unbedeutende Verunreinigungen neben den die Hauptmenge bildenden Kohlenwasserstoffen enthält. Da mit Röntgenstrahlen stets das S-Atom erfaßt wird, spielt die physikalische Form oder chemische Verbindung keine Rolle. Die Röntgenstrahlenabsorption des Schwefels ist beträchtlich größer als die des reinen Petroleums. Die Ausführung der Messung stützt sich auf das für die Absorption monochromatischer elektromagnetischer Energie gültige Gesetz: $\ln I/I_0 = -\mu \varrho X$, wobei I_0 die Strahlintensität vor, und I diejenige hinter der absorbierenden Substanz, μ den Massen-Absorptionskoeffizient für eine bestimmte Wellenlänge, ϱ die Dichte der Absorptionssubstanz und X die Länge derselben bedeuten. Da C und H bei 0,53 Å denselben Absorptionskoeffizienten besitzen, läßt sich die Gleichung umformen in: $\ln I_{CHS}/I_{CH} = (\mu_S - \mu_{CH})\varrho_{CHS} X F_S$, wobei F_S den Massenfraktionsteil des Schwefels bedeutet. Dies gilt für monochromatische Strahlung; bei polychromatischer Strahlung wird eine äquivalente Wellenlänge eingeführt. Die Eichkurven für S ergeben sich aus der letzten Gleichung; sie bilden auf halblogarithmischem Papier für verschiedene ϱ eine Geradenschar; ihr Schnittpunkt liegt bei $I_{CH}/I_{CH} = 1$ für $F_S = 0$. Zur Bestimmung des Intensitätsverhältnisses wird das Absorptionsverhältnis von CH + S zu CH (z. B. Toluol) bei gleicher Dichte gemessen; hierfür sind die Proben jeweils herzustellen. Eine Kurve zeigt den Dichteverlauf bei verschiedenen Intensitätsverhältnissen. Um diese Kurve nicht stets zu benötigen, wurden 15 feste Eich-Absorptionsstücke aus Polystyrol-Stab hergestellt und nach Feststellung der Dichte der S enthaltenden Probe das geeignete ausgewählt, wobei Zwischenwerte interpoliert werden können. Die elektrische Anregung muß so getroffen werden, daß die effektive Wellenlänge von 0,53 Å erzielt wird, was bei 30 kV der Fall ist. Röhren mit Fe- und mit Cu-Antikathode wurden verwendet. Die Absorptionszelle war 10 cm lang; Wärmeausdehnung in der Längsrichtung mußte berücksichtigt werden. Die Messung erfolgte mit GEIGER-Zähler, dessen Zählwerte noch eine Korrektion erfuhren. Die Resultate wiesen im Vergleich zu chemischen Analysen eine durchschnittliche Abweichung von 0,02% auf. Verunreinigungen des Petroleums durch fremde Elemente wirken sehr störend. So täuschen folgende Gehalte an Verunreinigungen 0,01% S vor: Sauerstoff 0,14%, Stickstoff 0,32%, Natrium 0,04%, Chlor 0,01%, Eisen 0,002%, Blei 0,0006%. R. POETZELBERGER.

Zur Bestimmung von Schwefel in Naphthalin haben J. J. TIGHE, J. S. MCNULTY und E. J. CENTER[1] die Lampenmethode der *Am. Soc. Testing Materials*[2] dadurch abgeändert, daß sie die zu verbrennende Lösung mittels eines Infrarotstrahlers auf einer Temperatur von 50 -60° halten. Bei dieser Temperatur ist die Löslichkeit von Naphthalin in Äthylalkohol auf 25—30% erhöht und man kommt dementsprechend mit kürzeren Verbrennungszeiten aus. 5 g können in 6—8 Std verbrannt werden. Für kleine Schwefelgehalte von etwa 0,1% S muß das Zuführungsgefäß auf ein Fassungsvermögen von 30—40 ml vergrößert werden, sehr kleine Schwefelgehalte erfordern eine Mikrosulfatbestimmung in der Absorptionslösung.

H. ZELLNER.

---

[1] Analytic. Chemistry **23**, 669 (1951). Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio.

[2] Standards on Petroleum Products and Lubricants, 706. Designation D 90-47 T (1949).

Für die Bestimmung von freiem Schwefel in Benzin entwickelten K. Uhrig und H. Levin[1] ein Schnellverfahren auf Grund der Reaktion mit Quecksilber in Gegenwart von Ölsäure. Einige sehr reaktionsfähige Polysulfide können mit erfaßt werden. Mit Mercaptanen findet nach W. F. Faragher u. Mitarb.[2] keine Reaktion statt. — Das Verfahren beruht auf dem nephelometrischen Vergleich einer entstandenen Quecksilbersulfid-Suspension mit einer Skala von Vergleichssuspensionen, die in folgender Weise hergestellt werden: In 10 Enghalsflaschen von etwa 120 ml Inhalt werden je 100 ml ungebleites, mit Quecksilber durch Schütteln entschwefeltes Crack-Benzin eingefüllt und aus einer Bürette mit je 2 ml Ölsäure versetzt, die durch Schütteln in Benzollösung 1:1 mit Quecksilber vorher auf Schwefelfreiheit geprüft wurde. Eine Standard-Schwefellösung wird hergestellt durch Auflösen von 1,00 g kristallinem Schwefel in 1 Liter Benzol, das ebenfalls vorher durch Schütteln mit Quecksilber geprüft wurde. Von dieser Lösung werden von Flasche zu Flasche steigende Mengen (0,1 mg, 0,2 mg Schwefel . . . bis 1,0 g Schwefel entsprechend) und je 3 ml Quecksilber je 100 ml Benzin hinzugefügt, die Flaschen geschlossen und 5 min geschüttelt. Die so erhaltenen Vergleichssuspensionen sollen, obwohl sie genügend haltbar sind, jede Woche neu hergestellt und gut verschlossen gehalten werden. Wenn das zu untersuchende Benzin gelblich gefärbt ist, kann ein solcher Satz bekannter Vergleichssuspensionen nach Vorbehandlung mit Quecksilber daraus hergestellt werden.

Zur Untersuchung werden 100 ml eines unbekannten Benzins in einer enghalsigen 4 Unzen-Flasche mit 2 ml Ölsäure und 3 ml Quecksilber 5 min geschüttelt und sofort im durchfallenden Licht mit den frisch geschüttelten Vergleichssuspensionen verglichen. Enthält die Probe mehr als 1 g freien Schwefel, so wiederholt man den Versuch mit einer kleineren Probe, die man mit entschwefeltem Benzin auf 100 ml auffüllt. Die Analysenergebnisse drückt man gewöhnlich aus in Gewichtsteilen freien Schwefels pro Million oder in „Quecksilberzahlen" entsprechend der Reihenfolge der Vergleichsflaschen (1—10 usw.). Für den qualitativen Nachweis freien Schwefels ist dieses Verfahren sehr empfindlich. Schwefelwasserstoff muß gegebenenfalls durch Schütteln mit saurer Cadmiumchloridlösung und Filtrieren durch ein Papierfilter vorher entfernt werden, Peroxyde mit gesättigter Eisen(II)-sulfatlösung. W. Schmieden.

Die Genauigkeit der Aschebestimmungen in Mineralölen wird weitgehend von der Flüchtigkeit der Elemente bestimmt. Die gebräuchliche Standard-Veraschungsmethode besitzt 2 Fehlermöglichkeiten. 1. Ascheverlust während der Verbrennung (durch Verdampfen und Mitgerissenwerden von Aschepartikelchen), 2. Verluste während des Verglühens. L. O. Morgan und S. E. Turner[3] setzten dem Öl nun, um die analytischen Bedingungen zu studieren, kleine Mengen von radicaktiv gekennzeichneten Fe, Na und Ca zu und nahmen dann die Veraschung vor. Das Ergebnis der Untersuchung zeigt, daß eine praktisch vollständige Wiedergewinnung der Elemente möglich ist, gleichgültig, ob diese als organische oder anorganische Salze zugegeben wurden. Die Verbrennung muß allerdings sorgsam geführt werden, und das Verglühen darf nur bei einer Temperatur unterhalb 550° C geschehen. Ein geringer Gehalt von Wasser im Öl führte während der Verbrennung zu heftiger Turbulenz der Oberfläche, und es ergaben sich dann beachtliche Verluste. Die Ölproben wurden in Porzellanschalen abgebrannt und die Asche im elektrischen Ofen geglüht. Mit einem 2,5 mg/cm² Glockenzählrohr wurde die Aktivität bestimmt. Alle Messungen wurden auf gleiche Substanz-Schichtdicke bezogen. W. Herr.

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1334 (1951). The Texas Company, Beacon, N. Y.
[2] Ind. Eng. Chemistry **19**, 1281 (1927).
[3] Analytic. Chemistry **23**, 978 (1951). Univers. of Texas, Austin, Tex.

Für die Bestimmung des n-Pentan- und Benzolunlöslichen in gebrauchten Schmierölen schlagen J. S. Wiberley, R. K. Siegfriedt und L. J. Dipaola[1] eine Halbmikro-Modifikation des ASTM-Verfahrens vor, für das sie folgende Vorteile in Anspruch nehmen: Etwa doppelte Probenleistung pro Tag, geringerer Platzbedarf der Apparatur, Einschränkung der teuren und feuergefährlichen Lösungsmittelmengen, Verbesserung der Ergebnisse durch planmäßigere Anwendung eines Koagulationsmittels. Benutzt wird eine kleine, klinische Zentrifuge oder eine größere Ölprüf-Zentrifuge für 24 Gläser von 15 ml Inhalt, die für 1,2 ml, 5 ml und 10 ml markiert sind. An dem benutzten Trockenschrank wird eine Sicherung gegen Explosionsgefahr dringend empfohlen. Um die Homogenität der Ölprobe zu gewährleisten, sollen die entsprechenden ASTM-Vorschriften befolgt werden. Arbeitsweise: Ein Zentrifugenröhrchen wird auf 0,1 mg genau gewogen, bis zur 1,2 ml-Marke mit der Ölprobe gefüllt und dann auf 10 mg genau gewogen. Nun wird bis zur 10 ml-Marke aufgefüllt mit einer Lösung von 1 Volumteil n-Butyl-diäthanolamin in 100 Volumteilen n-Pentan (handelsübliche Qualität) und mit einem Nichromdraht, der am Ende einen runden Haken von 6 mm Länge und 3 mm Durchmesser trägt, durch Auf- und Abwärtsbewegung bis zur völligen Verteilung der Probe umgerührt. Die Mischung soll nicht länger als 1 Std stehen bleiben. Nach sorgfältiger Entfernung des Rührers wird 5 min zentrifugiert und notfalls weiter bis zur Klärung. Mit Hilfe einer handlichen Saugvorrichtung wird nun die überstehende Flüssigkeit ohne Aufrühren des Niederschlages entfernt. Hierbei soll nicht mehr als 0,3 ml von der Flüssigkeit im Röhrchen zurückbleiben. Nach Zugabe von 5 ml Pent n wird umgerührt, zentrifugiert und abgesaugt, wie oben beschrieben, und dieselbe Operation wird mit 5 ml einer Mischung aus n-Pentan und 95%igem oder denaturiertem Alkohol (Vol. 1:1) wiederholt. Das Röhrchen mit dem gewaschenen Niederschlag wird 20 min bei 105 $\pm$ 3° C getrocknet und auf 0,1 mg genau gewogen. Bei schweren Niederschlägen, die im Trockenschrank zum Verspritzen neigen, empfiehlt sich vorheriges Stehenlassen bei Zimmer- oder wenig erhöhter Temperatur; diese Maßnahme sollte dann immer angewandt werden, wenn kein explosionssicherer Trockenschrank zur Verfügung steht. Zur Bestimmung des Benzolunlöslichen wird aus einer zweiten Probe, wie beschrieben, das Pentanunlösliche abgeschieden und gewaschen. Ohne vorher zu trocknen, fügt man sofort 5 ml einer Mischung aus gleichen Volumteilen Benzol und Alkohol hinzu, rührt um, zentrifugiert, saugt ab, wäscht in derselben Weise noch einmal mit 5 ml Benzol, trocknet nach dem Absaugen 30 min bei 105 $\pm$ 3° C und wägt auf 0,1 mg genau. W. Schmieden.

Bei der turbidimetrischen Titration von Celluloseacetat fällen J. Bischoff und V. Desreux[2] das in Butanon-Alkohol 80:20 gelöste Acetat durch steigenden Zusatz von Alkohol nach und nach aus und messen das von den ausgeschiedenen Acetylcelluloseteilchen ausgehende Streulicht in Abhängigkeit von der Menge des Fällungsmittels. Hierzu benutzen sie die von A. Oth[3] angegebene Versuchsanordnung, die sie in mehreren Punkten verbessern und dadurch eine Reproduzierbarkeit der Messungen bis auf relativ 4% erreichen. Wegen der Einzelheiten der Durchführung muß auf die umfangreiche Originalarbeit verwiesen werden.

Den Carboxylgruppengehalt von Cellulose bestimmen J. Farrar, S. M. Neale und G. R. Williamson[4] auf gravimetrischem Wege, indem sie die Probe über Nacht in einer gesättigten (etwa 0,01 molaren) wäßrigen Uranylacetatlösung von p_H 6,5

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1369 (1951). Socony-Vacuum Laboratories, Brooklyn 22, N. Y.

[2] Bull. Soc. Chim. Belg. **60**, 137 (1951).

[3] Bull. Soc. Chim. Belg. **58**, 285 (1949).

[4] Nature (Lond.) **168**, 566 (1951).

stehen lassen, gründlich waschen, trocknen, wägen, bei 700° veraschen und das zurückbleibende U_2O_5 wägen. Die Uranaufnahme kann man auch dadurch bestimmen, daß man die Probe vor und nach dem Einwirken der Uranacetatlösung mittels einer hydrostatischen Waage in Wasser wägt. Beide Methoden ergaben bei der Prüfung an Cellophan im Vergleich mit den bisher bekannten Verfahren praktisch übereinstimmende Ergebnisse. F. Neumann.

Die Bestimmung der Gesamtsäuren in gemischten Celluloseestern führen G. Garetto und A. Casarico[1] durch, indem sie in einfacher Weise die gebundene Gesamtsäure und das Gewicht der aus dem Ester durch Verseifen regenerierten Cellulose ermitteln, worauf aus beiden Feststellungen der Prozentgehalt der Säuren berechnet wird. Zur Ausführung wägt man 2,5 ± 0,1 g des gemischten Esters, der fein gemahlen und bei 100° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden ist, in einen Glaskolben ein, setzt 100 ml 0,5 n Natronlauge zu, verschließt mit einem Gummistopfen und schüttelt 48 Std lang. Dann fügt man 55 ml 0,5 n H_2SO_4 zu, verschließt wieder und schüttelt 30—60 min weiter. Schließlich titriert man mit 0,5 n Natronlauge gegen Phenolphthalein bis zur bleibenden Rosafärbung. Bei der Blindprobe wird mit 0,5 n H_2SO_4 gegen Methylorange oder Methylgelb als Indicator titriert. Nach der Titration wird die regenerierte Cellulose sorgsam auf gewogenem Filter gesammelt, gründlich gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz bei 100° C getrocknet. Bedeutet k die Einwaage, a die ml 0,5 n NaOH-Lösung, die zur Titration verbraucht wurden, und b das Gewicht der regenerierten Cellulose und sind x und y die unbekannten Mengen Essig- und Buttersäure im Celluloseester (angenommen, daß es sich um einen solchen handelt), so ergeben sich, wenn $c = \frac{a}{2000}$ das Äquivalent der anwesenden Säure ist, die Beziehungen $k = b + 42\,y + 70\,x$ und $y = c - x$. Hieraus findet man % Buttersäure $= \frac{8800 \cdot x}{k}$ und % Essigsäure $= \frac{6000 \cdot y}{k}$. H. Freytag.

Ein Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäuregruppen in Nitrocellulose durch Titration mit Ferroammonsulfatlösung beschreiben R. Leclercq und J. Mathé[2]. Es beruht auf der Reaktion $ONO_2^- + 3\,Fe^{++} + 4\,H^+ = NO + 3\,Fe^{3+} + 2\,H_2O$. Das Ende erkennt man daran, daß ein kleiner Ferroammonsulfatüberschuß mit dem Stickoxyd bräunliches $FeSO_4 \cdot NO$ bildet. Etwa 0,2 g genau gewogene Nitrocellulose löst man bei 0° in 30 ml konz. Schwefelsäure, was bei feinverteiltem Material weniger als 2 Std dauert, und titriert nicht zu schnell unter fortgesetzter Kühlung auf 0° bis zum Umschlagspunkt mit einer Lösung folgender Zusammensetzung: Man löst 120 g Mohrsches Salz in 400 ml Wasser und gibt unter Kühlung auf 0° 500 ml 50 Vol%ige Schwefelsäure hinzu. Den von Zeit zu Zeit neu zu ermittelnden Titer bestimmt man mit bei 130° getrocknetem Kaliumnitrat. Die Methode ist schnell durchführbar und gibt auf relativ 0,5% reproduzierbare Werte. — Läßt man vor der Titration die Nitrocelluloselösung in Schwefelsäure bei höherer Temperatur stehen, dann findet man mit zunehmender Temperatur und Dauer mit Ferroammonsulfat stark fallende Stickstoffwerte, wogegen nach der Methode von Lunge nur geringe N-Verluste festzustellen sind. — Mit Ferroammonsulfat lassen sich an Sauerstoff und an Stickstoff, nicht dagegen an Kohlenstoff gebundene NO_2-Gruppen bestimmen. F. Neumann.

[1] Ann. di Chimica **41**, 74 (1951).

[2] Bull. Soc. chim. Belg. **60**, 296 (1951). Labor. du Service d'Inspection des Poudres et Explosifs de Guerre, Zwyndrecht.

Der Bestimmung von Gelatine in Papier verleihen M. Abribat, J. Pouradier, J. David und A.-M. Venet[1] dadurch größere Zuverlässigkeit, daß sie die bekannten Methoden der Tanninfällung und der Kjeldahl-Stickstoffbestimmung miteinander verbinden, wodurch die Einflüsse von störenden Begleitsubstanzen wie Stärke, Harz und Casein ausgeschaltet werden. 3 g Papier behandelt man zur Herauslösung der Gelatine 3 Std bei 80° mit 100 ml einer 0,1 molaren Essigsäure-Natriumacetat-Pufferlösung von p_H 4,0 (wobei das Casein ungelöst bleibt), wiederholt die Extraktion einmal mit 50 ml Pufferlösung während 1½ Std, läßt die vereinigten Extrakte mehrere Stunden bei Raumtemperatur oder besser in Eis stehen und fällt die Gelatine mit 5 ml einer 5%igen Tanninlösung. Zur Vervollständigung und Zusammenballung der Fällung läßt man über Nacht stehen, filtriert auf einem asche- und stickstofffreien Papierfilter ab, wäscht mehrmals mit heißem 96%igen Alkohol und bestimmt, ohne vorher zu trocknen oder Papier und Niederschlag voneinander zu trennen, den Stickstoffgehalt nach Kjeldahl. Nach Berücksichtigung einiger kleinerer Korrekturen (u. a. wegen des Eigenstickstoffgehaltes des Tannins und der nicht ganz quantitativen Fällung der Gelatine) ergibt sich ein Faktor von 5,95, mit dem man den Stickstoffwert multiplizieren muß, um die Gelatinemenge zu erhalten. F. Neumann.

Eine neue qualitative Reaktion auf Lignin wird von N. S. Beketovskij[2] angeführt. Ligninhaltige Substanzen geben bei Einwirkung von Schwefelwasserstofflösung in verdünnter Salzsäure eine grünliche Färbung. Man sättigt 2 n Salzsäure mit H_2S und befeuchtet das zu untersuchende ligninhaltige Material mit einigen Tropfen dieser Lösung. Die Färbung entsteht beim Trocknen der Probe und kann beschleunigt werden durch vorsichtiges Erwärmen der befeuchteten Stelle. Je niedriger die Qualität des untersuchten Papieres, d. h. je höher der Ligningehalt, um so intensiver ist die Grünfärbung, je kleiner der Ligningehalt, um so deutlicher ist die Gelbfärbung. Die angeführte Methode kann auch verwendet werden bei der qualitativen Analyse von Cellulose (gelb-orange Färbung). Als Grenzkonzentration von H_2S, bei welcher noch eine Färbung eintritt, erweist sich eine 0,0001 n Lösung. A. Trofimow.

Zur Oxydation von Lignin mit Nitrobenzol und Alkali und zur Bestimmung der dabei entstehenden Aldehyde haben J. E. Stone und M. J. Blundell[3] eine Mikromethode ausgearbeitet, die erheblich schneller zum Ziel führt als die bisher übliche Makromethode. 40 mg Holzmehl (enthaltend etwa 10 mg Lignin) werden in ein 2 ml fassendes Bombenröhrchen aus Edelstahl (Glas oder Messing sind unbrauchbar) mit 0,06 ml Nitrobenzol und 1,0 ml 2 n Natronlauge eingeschlossen und unter Schütteln 2—2½ Std auf 160° in einer halb mit Wasser gefüllten Hydrierbombe (als Heizbad) erhitzt. Von der klarzentrifugierten Reaktionsflüssigkeit bringt man einen aliquoten Teil (z. B. 0,2 ml) auf Fließpapier (Whatman Nr. 1) von 15 × 55 cm, hält die betupften Stellen zur Ansäuerung kurz über siedenden Eisessig und chromatographiert 13 Std mit einem Lösungsmittel, das aus der oberen Schicht einer Mischung von Petroläther (Kp 100—120°), n-Butyläther und Wasser im Volumverhältnis 6:1:1 besteht. Durch Mitlaufenlassen einer Mischung von Vanillin, Syringaaldehyd und p-Oxybenzaldehyd und Sichtbarmachen dieser Aldehyde durch Besprühen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin ermittelt man die Lage derselben Abbauprodukte aus dem Holz, trennt sie voneinander durch Zerschneiden des Papiers, löst sie durch 2stündiges Extrahieren mit je 25 ml Äthanol in kleinen Soxhletapparaten, versetzt

[1] Chim. anal. **33**, 245 (1951).

[2] Ž. anal. Chim. **6**, 328 (1951). [Russisch].

[3] Analytic. Chemistry **23**, 771 (1951). National Research Council, Saskatoon, Saskatchewan, Canada.

die Lösungen mit 4 ml 0,2%iger alkoholischer Kalilauge und bestimmt die Aldehyd-Konzentration aus der UV-Absorption im BECKMAN-Spektrophotometer, wobei man das Vanillin bei 352 mμ, den Syringaaldehyd bei 368 mμ und den p-Oxybenzaldehyd bei 3 5 mμ mißt. Die Reproduzierbarkeit des ganzen Verfahrens (bestimmt mit Isoeugenol) beträgt relativ ± 5%. F. NEUMANN.

Die Ligninbestimmung von Vegetabilien in bezug auf ihren OCH_3-Gehalt studierte G. COTRONEO[1]. In Anlehnung an die Untersuchungen von NORMAN und JENKINS[2] wurden je 2 g der fein zerkleinerten Probe 12 Std bei 105° C getrocknet, 6 Std zuerst mit Benzol und danach mit 95 Vol%igem Äthylalkohol in zwei 250 ml-Soxhletgeräten extrahiert. Die Rückstände wurden in 800 ml-Bechergläsern mit je 25 ml 72 Gew%iger Schwefelsäure übergossen und mit einem Glasstab bis zur völligen Durchfeuchtung durchgeknetet. Die Temperatur durfte dabei 20° nicht übersteigen. Nach einer Einwirkungszeit von insgesamt 6 Std wurde mit warmem Wasser auf 600 ml verdünnt und 4 Std gekocht. Die verdampfte Wassermenge wurde durch warmes Wasser ersetzt. Der das gesamte, ursprüngliche Lignin enthaltende Rückstand wurde in GOOCH-Tiegel filtriert und gewogen. Die auf übliche Weise bestimmte Asche wurde abgezogen. Die Untersuchung von Stroh-, Hanf- und Tannenlignin durch Aufschluß nach obiger Methode mit Schwefelsäure in Konzentrationen von 62,5—80,5 Gew% ergab, daß die minimalen Ligninwerte mit den maximalen OCH_3-Gehalten bei Aufschluß mit 72 Gew%iger Schwefelsäure zusammenfallen.

Zur Bestimmung der Aschenbestandteile in Pflanzen benutzen D. BOURDON, J. COTTE und MARIE-LOUISE GIELFRICH die Veraschung der organischen Substanz mit Perchlorsäure, auf deren Vorteile bereits E. KAHANE hingewiesen hatte. 2 g trockenes Pflanzenmaterial werden in einem KJELDAHL-Kolben (150 ml) mit 20 ml Salpetersäure (D 1,38) und 10 ml frisch destillierter Perchlorsäure (D 1,61) übergossen. Man erhitzt unter Zugabe einer Glasperle anfangs mäßig und unter Umschütteln, dann stärker und ohne besondere Vorsicht. Nach Entweichen der Hauptmenge der nitrosen Dämpfe erhitzt man weiter stark, um den Salpetersäureüberschuß zu verjagen. Das Sieden wird unregelmäßig und bald beginnt die Reaktion der Perchlorsäure, die so rasch und heftig verläuft, daß man das Erhitzen einstellen muß. Wenn die Flüssigkeit sich schwärzt, so sind einige Milliliter Salpetersäure zuzugeben. Die Reaktion beruhigt sich in weniger als 1 min, die Flüssigkeit entfärbt sich weiter und die Oxydation ist beendet. Man setzt das Erhitzen fort, um die Perchlorsäure möglichst zu vertreiben, ohne aber zur Trockne zu bringen. In einer knappen Stunde sind vier solche Aufschlüsse ausführbar. Nach dem Auskühlen löst man durch Verdünnen und Erwärmen die ausgeschiedenen Ammonium- und Kaliumperchloratkristalle. Dann kocht man nach Zufügung von wenig Wasser einige Minuten lang, um chlorierte Produkte, die die Lösung gelb färben und stören, zu entfernen. Man dekantiert durch ein Filter in einen 50- oder 100 ml-Meßkolben und wäscht den Aufschlußkolben und das Filter mit siedendem Wasser. Kieselsäure wird so entfernt. Perchlorate fallen im Filtrat aus, besonders, wenn viel Kalium zugegen ist und das Verdampfen der Perchlorsäure nicht weit genug getrieben wurde. Bei Wasserzugabe und durch Schütteln lösen sie sich auf. Auffüllung zur Marke erfolgt nach Abkühlung. Die erhaltene farblose und klare Lösung dient zur Bestimmung von Phosphor, Calcium, Magnesium, Kalium, Schwefel (als Sulfat), Natrium, Eisen und anderen Elementen nach bekannten Methoden. Chlor und

[1] Ann. di Chimica **41**, 446 (1951).

[2] Biochemic J. **28**, 2147 (1934).

[3] Chim. anal. **33**, 170 (1951).

[4] C. R. Acad. Sci. **193**, 1018 (1931); Bull. Soc. Chim. biol. **14**, 294 (1932); vgl. diese Z. **91**, 160 (1933); **98**, 260 (1934).

Stickstoff müssen in einer besonderen Probe ermittelt werden, z. B. Stickstoff nach Kjeldahl. H. Freytag.

Die Bestimmung der mineralischen Elemente in Laubblättern führen G. Ducet, J. Bats und Dupouy-Bras[1] colorimetrisch auf folgende Art durch: Bei je 100 Blättern wird zu beiden Seiten der Hauptader zwischen 2 Nebenadern je ein rundes Loch gebohrt. Die je 100 kreisförmigen Ausschnitte werden als Durchschnittsproben für 2 Parallelbestimmungen verwendet. Zur *Bestimmung des Wassergehalts* werden die Blätter sofort nach dem Pflücken in Flaschen gesteckt, damit sie nicht während des Transports austrocknen. Die Entwässerung erfolgt bei 100 bis 105°. — Für die Analyse der mineralischen Bestandteile soll nur doppelt destilliertes Wasser verwendet werden. Zur Zerstörung der organischen Bestandteile wird zuerst mit Schwefelsäure erhitzt, wobei durch die Einwirkung der reduzierenden Zersetzungsprodukte Nitratstickstoff in Ammoniak übergeführt wird; dann wird nach Abkühlen tropfenweise reines Wasserstoffperoxyd zugefügt und die Lösung erhitzt, bis sie farblos ist und bleibt. Ein Überschuß von mehr als einigen Tropfen ist wegen der Gefahr einer Reoxydation von NH_3 zu vermeiden. Zum Schluß wird 10 min lang auf 300° erhitzt. Die nach Verdünnen erhaltene Lösung wird direkt verwendet für die Bestimmung von N, nach Abstumpfen mit Natriumacetat und Essigsäure (1:1) für die Bestimmung von Ca (p_H 3), mit Natriumacetat zur Bestimmung von Fe (p_H 3—4) und K (p_H 3—5), nach Neutralisieren auf p_H 6,5 (unter Verwendung eines Elektrometers) zur Bestimmung von P und Mg, nach Puffern mit Essigsäure, KH_2PO_4 und NaOH für die Bestimmung von Mn (p_H 6,5). — Die *Stickstoffbestimmung* erfolgt auf bekannte Art mit Nessler-Reagens. Vergleichssubstanz: $(NH_4)_2SO_4$. Genauigkeit 2%. — *Kalium.* Die Trübung, hervorgerufen durch eine Lösung von Natriumhexanitrokobaltat(III) in Gegenwart einer Mischung von Glycerin, Propylenglykol und Methanol im Verhältnis 1:3:5 wird eine halbe Stunde nach Reagenszugabe photometrisch mit einer Wellenlänge von über 600 mμ (Rotfilter) gemessen. NH_4-Ionen sind vor dem Reagenszusatz mit Natriumhypochlorit zu zerstören. Vergleichssubstanz KCl, Genauigkeit 10—15%. — *Calcium.* Man mißt die durch Ammoniumoxalat erzeugte Trübung mit Grünfilter, 520—570 mμ. Vergleichssubstanz $CaCO_3$. Genauigkeit 10%. — *Eisen.* Fe(III) wird mit 4%iger Lösung von $NH_2OH \cdot HCl$ reduziert; sodann setzt man 0,5%ige Lösung von Ortho-Phenanthrolin zu und colorimetriert nach Verdünnen mit Grünblaufilter, 460—520 mμ. Vergleichssubstanz Mohrsches Salz, Genauigkeit 2—4%. — *Phosphor* wird nach C. H. Fiske und Y. Subbarow[2] bestimmt, indem man zu 0,5—1 ml neutralisierter Lösung 1 ml Molybdatlösung und 0,4 ml Reduktionslösung zufügt und nach einer halben Stunde colorimetriert (590—640 mμ). Vergleichssubstanz KH_2PO_4, Genauigkeit 2—5%. — Molybdatlösung: 1000 ml enthalten 210 ml konz. Schwefelsäure und 25 g Ammoniummolybdat. Reduktionslösung: Man löst 100 mg 1-Amino-2-Naphthol-4-Sulfonsäure unter schwachem Erwärmen in 1 ml 20%iger Na_2SO_3-Lösung und 39 ml 15%iger $NaHSO_3$-Lösung, filtriert und bewahrt bei 30° im Dunkeln auf. — *Magnesium.* Man versetzt die neutralisierte Lösung mit 1 ml 4%iger Lösung von $NH_2OH \cdot HCl$, rührt, wartet einige Minuten, fügt 0,2 ml Titangelblösung zu (0,15 g Titangelb in 75 ml Alkohol und 25 ml Wasser lösen und filtrieren) und verdünnt auf 10 ml. Nach Zugabe von 1 ml 2,5 n Natronlauge entsteht eine durch Adsorption lachsrosa gefärbte Magnesiumhydroxyd-Trübe, die nach einer halben Stunde bei 520—570 mμ colorimetriert wird. Die Farbintensität ist der Konzentration nicht proportional. Die Eichkurve wird mit $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$-

[1] Ann. Inst. Nat. Rech. Agronom. Sér. A, 2, 367 (1951). Physiologie végétale, Versailles.

[2] J. of Biol. Chem. 66, 375 (1925); vgl. diese Z. 85, 110 (1931).

Lösungen aufgenommen. Genauigkeit 10%. — *Mangan.* Eine aliquote Menge neutralisierter und mit Phosphat auf p_H 6,5 gepufferter Lösung wird mittels Kaliumperjodat zu Permanganat oxydiert, das die Oxydation von Tetramethyldiaminodiphenylmethan zu tief blauer, dann grüner und schließlich violetter Farbe katalysiert[1]. Man mißt nach 10 min bei > 600 mμ. Vergleichssubstanz $MnSO_4 \cdot H_2O$. Genauigkeit 10—15%. W. Dewald.

Für die Bestimmung von Magnesium in Pflanzengewebe modifizierten H. Y. Young und R. F. Gill[2] das schon wiederholt für den gleichen Zweck vorgeschlagene colorimetrische Verfahren mit Thiazolgelb[3]. Als Stabilisator für den Magnesium-Farblack ist Polyvinylalkohol besser geeignet als die bisher verwendeten Stoffe (Stärke, Ghatti-Gummi). Eine Steigerung der Empfindlichkeit der Farbreaktion wird durch Erhöhung der Alkalikonzentration erreicht, was auch den Vorteil hat, daß Änderungen in der Acidität der Aschelösungen nur verhältnismäßig kleine Änderungen in der Alkalität der für die Colorimetrie dienenden Endlösungen verursachen. Auch ein Zusatz von Kupfer zur Analysen- und Blindlösung[4] steigert die Empfindlichkeit der Bestimmungsmethode. Störungen durch nicht zu große Mengen Mangan werden durch Anwendung von Hydroxylamin und durch Zugabe von 0,05 mg Mn zur Kompensationslösung beseitigt. Ist aber das Verhältnis Mn:Mg größer als 1:2,5, so ist eine Korrektur notwendig (Korrekturwerte sind in der Originalarbeit angegeben).

Arbeitsvorschrift: Zur Veraschung auf trockenem Wege erhitzt man 10 g Frischmaterial oder 1 g Trockensubstanz im Porzellanschälchen auf 600° C bis zur Entfernung des Kohlenstoffs, löst den Rückstand in 15 ml 3 n Salzsäure, ergänzt im 100 ml-Meßkolben zur Marke, filtriert und verdünnt 10 ml des Filtrats im 50 ml-Meßkolben nochmals zur Marke. Die Veraschung auf nassem Wege kann durchgeführt werden, indem man 2 g Frischmaterial oder 0,2 g Trockensubstanz im Kjeldahl-Kolben mit 20 ml Wasser und 4 ml konz. Schwefelsäure bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Nach dem Abkühlen setzt man 11 Tropfen 30%iges Wasserstoffperoxyd zu, erhitzt bis die Lösung farblos geworden ist, läßt abkühlen und verdünnt auf 100 ml. Von der auf eine oder andere Art erhaltenen Lösung entnimmt man passende Anteile, versetzt mit 3 ml Reagensmischung (siehe unten), mischt gut durch, fügt 1 ml 0,02%ige Lösung von Thiazolgelb in 50%igem Alkohol (aus 0,5%iger Stammlösung jeweils frisch bereitet) zu, mischt und versetzt *sofort* mit 2 ml 10 n NaOH-Lösung. Man läßt 10 min stehen und mißt dann die Absorption im photoelektrischen Colorimeter mit Grünfilter gegen eine Leerprobe, die ungefähr die gleiche Säuremenge enthalten soll wie die Analysenlösung. Proben mit hohem Salzgehalt können nach 10 min bereits trüb werden. Man photometriert in diesen Fällen bereits nach 5 min. Die Eichkurve ist eine Gerade. Bei Anwendung von etwa 30 μg Mg sind die Werte auf etwa 2% reproduzierbar. Gegenüber der Standard-Titrationsmethode ergab sich eine durchschnittliche Abweichung von 1,7%.

Mischreagens. Man mischt gleiche Volumina folgender Lösungen: 1. 1%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung. 2. Kompensationslösung im Liter enthaltend 1,40 g $CaCl_2$, 0,37 g $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$, 0,16 g $MnSO_4 \cdot H_2O$, 0,70 g $Na_3PO_4 \cdot 12\ H_2O$,

[1] Vgl. Cornfield und Pollard, J. of Science of Food a. Agriculture **1950**, 107.

[2] Analytic. Chemistry **23**, 751 (1951). Pineapple Res. Inst. and Hawaiian Pineapple Co., Honolulu.

[3] Vgl. A. J. Sterges und W. H. MacIntire, Analytic. Chemistry **22**, 351 (1950); vgl. diese Z. **135**, 223 (1952).

[4] Vgl. A. E. Willson und J. W. Wander, Analytic. Chemistry **22**, 195 (1950); vgl. diese Z. **132**, 41 (1951).

0,059 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, 5 ml konz. Salzsäure. 3. Polyvinylalkohol-Lösung. Man löst 20 g Polyvinylalkohol unter Erwärmen in 400 ml Wasser, füllt nach dem Erkalten auf 1 l auf, filtriert und bewahrt im Eisschrank auf.

Eine Feldmethode zur raschen Bestimmung von Nickel in Pflanzen beschreibt Laura E. Reichen[1]. Das Verfahren beruht auf dem Vergleich der Farbintensitäten von Tüpfelreaktionen auf Dimethylglyoximpapier. Die quantitative Auswertung solcher Tüpfelreaktionen geht auf H. Yagoda[2] zurück, dessen Arbeitsweise von R. E. Stevens und H. W. Lakin[3] durch Konstruktion eines sogenannten Chromographen verbessert wurde, den auch L. E. Reichen zu ihren Bestimmungen verwendet. In dem Chromographen (im Original abgebildet) werden gemessene Mengen der zu untersuchenden Lösung durch das Reagenspapier in einer genau begrenzten Fläche langsam durchgesaugt. Der Farbvergleich erfolgt dann mit Flecken, die auf die gleiche Art mit Nickellösungen von bekanntem Gehalt erhalten wurden. Um Störungen durch in den gelösten Pflanzenaschen enthaltene gallertartige Kieselsäure zu verhindern, setzt man den Lösungen Ammoniummolybdat zu, das die kolloide Kieselsäure zu Silicomolybdänsäure löst. Calcium wird als Citrat abgeschieden. Der Citratüberschuß dient gleichzeitig als Puffer. Die Nickelreaktion wird bei p_H 8,8 durchgeführt. Der p_H-Wert muß genau eingehalten werden. Eine Abweichung um 0,4 p_H-Einheiten verursacht schon merkliche Fehler. — Das Verfahren liefert bei einer Einwaage von 10 mg Pflanzenasche und Nickelgehalten von 0,01—0,2% Ni Werte, die bis zu 30% niedriger sind als die nach einem üblichen Verfahren erhaltenen Zahlen.

Ausführung: Das frische Pflanzenmaterial wird in einer Platinschale über der offenen Flamme verascht. Die abgekühlte Asche wird mit einem Glaspistill gepulvert. 10 mg der Asche werden in einem kalibrierten Reagensglas mit 0,5 ml Salzsäure (1:1) 20 min im kochenden Wasserbad erhitzt. Nacheinander werden dann 0,2 ml Molybdatlösung (1 g Molybdänsäure gelöst in einigen ml verdünnter Natronlauge und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt), 0,5 ml Natriumcitratlösung (50 g/100ml Wasser) und ein Tropfen 0,1%ige Thymolblaulösung zugesetzt. Unter kräftigem Schütteln wird solange Ammoniak zugesetzt, bis die Lösung eine gelbe Farbe annimmt. Nun gibt man tropfenweise frisch zubereitete Ammoniumhydroxydlösung (1:1) hinzu, bis gerade eine Blaufärbung auftritt (p_H 8,8). Sollten Kohleteilchen die Sicht stören, so warte man mit dem neuen Zusatz von Ammoniumhydroxyd immer solange, bis sich die Lösung geklärt hat. Das Volumen wird nun auf 2 ml gebracht. Man schüttelt gründlich, läßt das ausgefallene Calciumcitrat sich absetzen und kann nach 15 min filtrieren. Mit 0,2 ml des Filtrates wird nun im Chromograph die Untersuchung durchgeführt. Ist der Farbfleck auf dem Dimethylglyoximpapier trocken, so vergleicht man ihn mit der Farbscala. — Das Dimethylglyoximreagenspapier wird hergestellt, indem man Filterpapierstreifen (Whatman Nr. 50) in eine gesättigte Lösung von Dimethylglyoxim in Aceton taucht, trocknet und dann diese Behandlung wiederholt. — Die Vergleichsfarbskala wird hergestellt mit 0,2 ml von Lösungen, welche 0,5—10 μg Ni je ml enthalten. Jede Standardlösung wird mit den gleichen Reagenzien versetzt wie die zu untersuchende Lösung und wird ebenfalls auf p_H 8,8 eingestellt. H. Schmidt.

[1] Analytic. Chemistry **23**, 727 (1951). U.S. Geological Survey, Washington 25, D. C.

[2] Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **9**, 79 (1937); vgl. diese Z. **120**, 95 (1940).

[3] U. S. Geol. Survey, Circ. **63** (1949).

Aus der Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung, Karlsruhe.

Untersuchungen zur Methodik der Bestimmung von Äpfelsäure nach Pucher und Mitarbeiter.

Von

Johannes Wolf

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 21. Mai 1952.)

Einleitung.

Äpfelsäure ist die in Pflanzen unserer Breiten am häufigsten anzutreffende und mengenmäßig vielfach vorherrschende Oxycarbonsäure. Spezifische und genügend empfindliche Methoden zu ihrer Bestimmung in biologischem Material sind erst relativ spät entwickelt worden.

Besonders empfehlenswert erscheint uns die Methode, welche wir den Biochemikern der Connecticut Agricultural Experiment Station[5, 6] verdanken. Sie beruht darauf, daß Äpfelsäure in saurer Lösung in Gegenwart von Brom mittels Kaliumpermanganat in eine flüchtige Verbindung übergeführt wird, die mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin einen in Wasser unlöslichen Niederschlag von Glyoxal-2,4-Dinitrophenylosazon[9] bildet. Die mit Wasser vermischte Lösung dieses Niederschlages in Pyridin ergibt beim Versetzen mit Alkali eine blaue bis blauviolette Färbung, deren photometrisch bestimmbare Stärke der Äpfelsäuremenge in weitem Bereich proportional ist. Ein Vorzug dieser Methode ist einerseits die hohe Spezifität, welche erlaubt, die Bestimmung im mit Wasser aufgenommenen Ätherextrakt des angesäuerten biologischen Materials ohne zeitraubende Reinigungsmaßnahmen durchzuführen. Zum anderen ist die Methode so empfindlich, daß relativ geringe Materialmengen zur Bestimmung ausreichen. Schließlich erscheint es überaus günstig, daß sowohl Äpfelsäure zu jenem flüchtigen Produkt, als auch Citronensäure zu Pentabromaceton umgewandelt werden, so daß beide Stoffe in einem Arbeitsgang bestimmt werden können. Wie Suomalainen und Arhimo[9] sowie Arhimo[1] gezeigt haben, können mit dieser Methode nach vorheriger Desaminierung auch Asparaginsäure und β-Alanin bestimmt werden.

Die Methode ist offensichtlich gut fundiert und von den Autoren erfreulich eingehend beschrieben worden. Wenn sie bisher, zumindest in Europa, verhältnismäßig wenig angewendet worden ist, so mag dies damit zusammenhängen, daß sie sich anscheinend nicht in den Händen aller Benutzer bewährt hat. Auch der Verfasser selbst hatte vor Jahren beträchtliche Schwierigkeiten zu überwinden, bevor reproduzierbare Ergebnisse erzielt wurden[8, 11].

Den empfindlichsten Teil des Verfahrens stellt zweifellos der Oxydationsvorgang dar. In einer neuen, der Bestimmung von Citronensäure gewidmeten Veröffentlichung aus der Connecticut Agricultural Experiment Station verbesserten nun Hargreaves und Mitarbeiter[4] den Oxydations-Bromierungsvorgang (für Citronensäure) dadurch wesentlich, daß es ihnen durch Zusatz von Metaphosphorsäure zum Oxydationsansatz gelang, Bildung und Ausfallen von Braunstein zu verhindern und damit das Entstehen eines inhomogenen Reaktionsmilieus auszuschalten. Durch Stichproben hatten wir uns bereits davon überzeugt, daß sich diese Abänderung auch für die Bestimmung von Äpfelsäure eignet[12]. Es erschien uns indes nach den weiter zurückliegenden Erfahrungen wünschenswert, die Sicherheit der Methode dadurch zu erhöhen, daß wir uns darüber informierten, welchen Einfluß eine Abweichung von den in der Originalmethode vorgeschriebenen Konzentrationen der einzelnen Reaktionsteilnehmer auf das Ergebnis ausübt. Von einer solchen Prüfung konnte außerdem erhofft werden, daß sie zur Auffindung optimaler Bedingungen für die Durchführung der Analyse führte und den Spielraum erkennen ließ, innerhalb dessen die von den Autoren empfohlenen Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer geändert werden konnten, ohne das Analysenergebnis zu beeinträchtigen.

Bei den von uns jüngst durchgeführten Versuchen unter Anwendung eines Zusatzes von Metaphosphorsäure beeinflußten schon ganz geringe Abänderungen der Kaliumbromid-, Kaliumpermanganat- und Schwefelsäurekonzentration in den Oxydations-Bromierungsansätzen die Analysenwerte sehr erheblich. Dies war an sich nicht ohne weiteres zu erwarten, denn Pucher, Vickery und Wakeman[5] hatten angegeben — allerdings für die Originalmethode ohne Metaphosphorsäurezusatz, die wir nicht in dieser Weise überprüften —, daß die Ergebnisse nicht wesentlich beeinflußt werden, wenn die Konzentrationen an Kaliumbromid in mäßigen Grenzen erhöht oder die zugesetzten Mengen an Kaliumpermanganat bzw. Schwefelsäure variiert werden, vorausgesetzt, daß die beiden letztgenannten Substanzen im Überschuß bleiben. Es ist möglich, daß auf Grund dieser Angaben einige Benutzer glaubten, die empfohlenen Konzentrationen nicht übermäßig genau einhalten zu müssen, mit dem Erfolg, daß unbefriedigende Ergebnisse erzielt wurden.

Versuchsteil.

Bei der Nachprüfung der Analysenmethode beschränkten wir uns auf die Bestimmung von uns zweimal aus Wasser umkristallisierter reiner d,l-Äpfelsäure („Merck"). Der Arbeitsgang war folgender:

5 ml einer Lösung von 200 mg Äpfelsäure in 100 ml 1,0 n Schwefelsäure wurden in einem 100 ml-Weithals-Erlenmeyer-Kölbchen mit variierten Mengen konzentrierter (36 n) bzw. 18 n Schwefelsäure p. a. und 1 ml 20%iger Metaphosphorsäure

(Erg. B. 5 „Merck") versetzt und mit Wasser auf 35 ml verdünnt. Die Temperatur der Lösung wurde durch Einstellen in Wasser auf 20° C gebracht. Nunmehr fügten wir (wenn nicht anders angegeben) 2 ml 1,0 n Kaliumbromidlösung und variierte Mengen einer 1,5 n Kaliumpermanganatlösung zu und ließen das Kölbchen verschlossen (wenn nicht anders angegeben) 10 min bei 20° C stehen. Anschließend wurde das Gefäß in Eiswasser gestellt, der Stopfen abgenommen und die Flüssigkeit mechanisch gerührt, wobei der größte Teil an freigewordenem Brom entwich. Nachdem die Lösung auf eine Temperatur von weniger als 5° C abgekühlt war, entfärbten wir sie durch tropfenweisen Zusatz von 3%iger Wasserstoffperoxydlösung (Perhydrol 1 : 9) unter kräftigem mechanischem Rühren, entfernten den H_2O_2-Überschuß durch tropfenweisen Zusatz von 0,02 n Kaliumpermanganatlösung unter Vermeidung eines Permanganatüberschusses und füllten dann mit Wasser auf 100 ml auf. Aus aliquoten Anteilen dieser Lösung (wenn nicht anders angegeben, 25 ml), die mit Wasser auf 50 ml verdünnt worden waren, wurde die aus Äpfelsäure entstandene flüchtige Substanz in eine mit Wasser (im Verhältnis 1 : 2 Wasser) verdünnte, frisch filtrierte Lösung von 5 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 1 Liter 2 n Salzsäure hineindestilliert. Wir verwendeten einen Polenske-Destillationsapparat mit Glasschliffen und 250 ml-Rundkolben. Im Kühler befand sich kein Wasser. Das untere Ende des Kühlers war durch ein 30 cm langes, mit kurzem Gummischlauch an das untere Kühlerende angeschlossenes Glasrohr von 8 mm innerem Durchmesser verlängert, das bis zum Boden der Vorlage reichte. Die 30 ml der verdünnten Dinitrophenylhydrazinlösung enthaltende Vorlage bestand aus einem weiten (40×200 mm) Reagensglas aus Jenaer Glas mit Ausgußschnauze und war in einen mit kaltem Wasser gefüllten 300 ml-Weithals-Erlenmeyerkolben gestellt, dessen Boden mit einer Gummiplatte bedeckt war, um die Bruchgefahr zu vermindern. Wir destillierten so lange (Asbest-Drahtnetz, kräftige Flamme, 20—25 min), bis im Destillationskolben eben weiße Dämpfe von Schwefeltrioxyd sichtbar wurden. Stoßfreies Sieden konnte leicht erreicht werden durch Zusatz einiger nach Trocknen immer wieder verwendbarer Körnchen von Quarz (gekörnt zur Elementaranal[illegible] nach Dennstedt, „Merck"). Filtrieren (Allihnsche Röhre 15a G4, Schott, Jena), Trocknen und Auflösen des Niederschlages in Pyridin, Herstellen der Farblösung und Photometrieren (Pulfrich-Photometer, Filter S 57) erfolgten nach den Angaben der Originalvorschrift.

Im folgenden soll unter Extinktionswert die Extinktion einer Farblösung verstanden werden, für deren Herstellung ein jeweils 0,2 mg angewandter Äpfelsäure entsprechender Anteil der Pyridinlösung verwendet worden ist.

Unter Konzentration wird die Anfangskonzentration verstanden.

1. Einfluß der Kaliumbromid-Konzentration.

Variiert man in einem Oxydationsansatz mit einem Endvolumen von 42 ml, der außer Äpfelsäure 6,4 ml 1,50 n Kaliumpermanganatlösung und 2 ml konzentrierte Schwefelsäure enthält, die zugesetzte Menge an 1,0 n Kaliumbromidlösung, so ergeben sich die in Abb. 1 (S. 404) dargestellten Extinktionswerte.

Demnach scheint eine Erhöhung der KBr-Konzentration die Umsetzung zu begünstigen. Der beobachtete starke Rückgang der Extinktion bei den höchsten angewandten Konzentrationen dürfte sekundär

durch Verbrauch von Permanganat und Schwefelsäure nach der Gleichung

$$KMnO_4 + 5\,KBr + 7\,H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + 6\,KHSO_4 + 4\,H_2O + 5\,Br$$

bedingt sein (siehe unter 3).

Es lag nahe, zu versuchen, diesen mit der Oxydation von Bromid gekoppelten Verbrauch an Kaliumpermanganat und Schwefelsäure dadurch zu vermeiden, daß an Stelle von Kaliumbromid elementares Brom (als Bromwasser) zugesetzt wird. Wie Versuche zeigten, bildet sich unter diesen Bedingungen jedoch nicht das für Äpfelsäure spezifische Produkt.

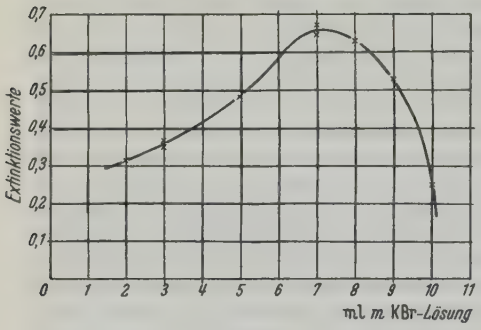


Abb. 1.

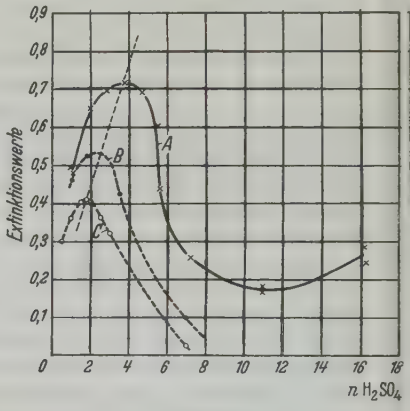


Abb. 2.

Abb. 1. Abhängigkeit des Extinktionswertes vom Kaliumbromidzusatz. (Oxydationsansatz mit 6,4 ml 1,5 n $KMnO_4$-Lösung in Gegenwart von 1,8 n H_2SO_4; Endvolumen 42 ml.)

Abb. 2. Abhängigkeit des Extinktionswertes von der Schwefelsäurekonzentration. (Oxydationsansatz mit 2 ml 1,0 n KBr-Lösung und 2,24 ml [Kurve *A*], 3,20 ml [Kurve *B*[und 5,0 ml [Kurve *C*] 1,5 n $KMnO_4$-Lösung bei einem Endvolumen von 42 ml.)

Hieraus ist zu schließen, daß für den Ablauf der Reaktion Anwesenheit von Brom „in statu nascendi" erforderlich ist. Zusatz eines Bromid-Bromat-Gemisches, wie es z. B. Taussky und Shorr[10] bei der Bestimmung von Citronensäure verwenden, dürfte gegenüber dem Zusatz von Bromid allein keinen wesentlichen Vorzug bieten.

Es erschien deshalb zweckmäßig, bei konstanter Anfangskonzentration von Kaliumbromid den Einfluß der Variation der Schwefelsäure- und Kaliumpermanganat-Konzentration auf die Ausbeute zu prüfen.

2. Einfluß der Schwefelsäure-Konzentration.

Die Größe des Schwefelsäurezusatzes beeinflußte die Ergebnisse bemerkenswert. In Ansätzen (Endvolumen 42 ml) mit 2,24 ml 1,5 n Kaliumpermanganatlösung und 2 ml 1,0 n Bromidlösung wurden die höchsten Extinktionswerte bei einem Zusatz von 4 ml konzentrierter Schwefelsäure gemessen. Wurden größere oder kleinere Mengen zu-

gesetzt, so verminderten sich die Extinktionswerte; die Abweichungen blieben jedoch im Bereich von 3,0 bis 4,5 ml konzentrierter Schwefelsäure durchaus noch innerhalb erträglicher Grenzen (siehe Abb. 2, Kurve *A*). Bei sehr hohen (etwa 15,4 n) Konzentrationen von Schwefelsäure (18 ml konzentrierte Schwefelsäure in 42 ml Ansatz) stieg die Ausbeute anscheinend wieder etwas an, doch haben wir die Verhältnisse in diesem Bereich nicht weiter verfolgt. Mit steigender Konzentration an Permanganat (Kurve *B* und *C*) scheint der hinsichtlich der Größe der Extinktionswerte optimale Bereich an Schwefelsäure schmaler zu werden und sich nach niedrigeren Konzentrationen zu verschieben.

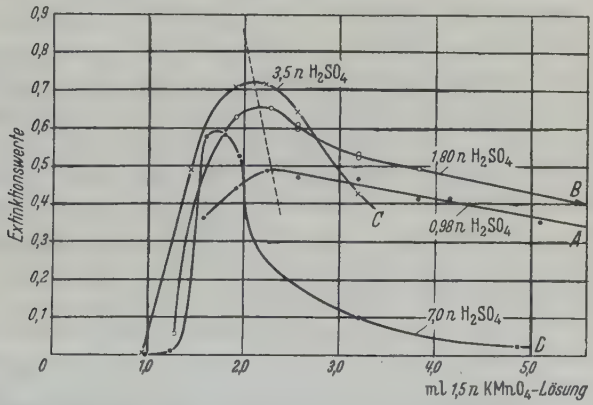


Abb. 3. Abhängigkeit des Extinktionswertes vom Kaliumpermanganatzusatz. (Oxydationsansatz mit 2 ml 1,0 n KBr-Lösung und einer Konzentration an H_2SO_4 von 0,98 [Kurve *A*], 1,8 n [Kurve *B*], 3,5 n [Kurve *C*] und 7,0 n [Kurve *D*]; Endvolumen 42 ml.)

Wurde in einigen orientierenden Versuchen Schwefelsäure durch Phosphorsäure ersetzt, so wurden bedeutend niedrigere Extinktionswerte erhalten. Es bleibt indes offen, ob nicht unter bestimmten Umständen durch Verwendung von Phosphorsäure doch günstigere Oxydationsbedingungen geschaffen werden könnten.

3. Einfluß einer Veränderung von Kaliumpermanganat- und Schwefelsäure-Konzentration.

Wir variierten bei verschiedenen, in einer Reihe jeweils konstant gehaltenen Zusätzen von Schwefelsäure die Konzentration an Permanganat. Bei allen Schwefelsäurekonzentrationen stieg der Extinktionswert mit zunehmender Permanganatkonzentration zunächst steil an, durchschritt ein Maximum und fiel dann weniger steil ab. Anstieg und Abfall waren um so steiler, je höhere Schwefelkonzentrationen angewendet wurden. Die Permanganatkonzentration, bei welcher jeweils maximale Extinktionswerte erhalten wurden, verminderte sich mit steigender Schwefelsäurekonzentration, wie Abb. 3 zeigt.

Am wenigsten abhängig von der Permanganatkonzentration war die Größe der Extinktionswerte in schwach (z. B. 1,0 n) schwefelsauren Ansätzen. Entscheidet man sich dafür, niedrige Schwefelsäurekonzentrationen bei der praktischen Anwendung der Methode einzuhalten, so sollte es nicht unterlassen werden, den zu untersuchenden Extraktanteil vor der Bestimmung gegen einen geeigneten Indicator zu neutralisieren.

4. Einfluß der Oxydationsdauer.

Die Oxydationsdauer scheint nach einigen orientierenden Versuchen hinsichtlich der Ausbeute ein relativ breites Optimum zu besitzen. In Gegenwart von etwa 3,5 n Schwefelsäure und 2,24 ml 1,5 n Permanganatlösung war die Reaktion nach 5 min offensichtlich noch nicht beendet, denn die nach 10 und 20 min erhaltenen Werte lagen deutlich höher und beide waren gleich groß. In Gegenwart von etwa 1 n Schwefelsäure wurden bei Zusatz von 2,24 ml 1,5 n Permanganatlösung nach 20 und 30 min Extinktionswerte erhalten, die etwa 6% über den nach 10 min erhaltenen lagen; bei Zusatz von 3,20 ml 1,5 n Permanganatlösung waren die nach 10- und 20minütiger Oxydationsdauer sich ergebenden Werte praktisch gleich groß und lagen etwa 13% über den nach einer Oxydationsdauer von 30 min gefundenen. Es kann also damit gerechnet werden, daß bei einer Oxydationstemperatur von 20° C die Reaktion in Gegenwart von 2 n Schwefelsäure nach 10 min beendet ist und daß eine Ausdehnung der Oxydationsdauer auf 20 min keine ernsten Fehler nach sich zieht. Bei niedrigeren Schwefelsäurekonzentrationen scheint die optimale Oxydationsdauer etwa 20 min zu betragen. Im übrigen lassen sich die vorgeschriebenen Temperatur- und Zeitbedingungen ohne Schwierigkeiten genügend genau einhalten.

5. Einfluß der Destillationsbedingungen.

Während ein nach der oxydierenden Bromierung vor Beginn der Destillation als Rest verbleibender kleiner Überschuß an Wasserstoffperoxyd (z. B. 1 ml einer 3%igen Lösung) nach unseren orientierenden Untersuchungen die Ergebnisse nicht veränderte, verminderte ein auch nur sehr geringer Überschuß an Permanganat die Extinktion beträchtlich. Pucher und Mitarbeiter warnen vor einem „unangemessenen" Überschuß an Wasserstoffperoxyd, da sonst eine in Pyridin lösliche Dinitrophenylhydrazinverbindung entsteht, die die blaue Färbung verstärkt. Es empfiehlt sich deshalb bei der Entfärbung des eisgekühlten Oxydationsgemisches durch tropfenweisen Zusatz einer 3%igen Wasserstoffperoxydlösung besonders gegen Ende hin recht langsam und sorgfältig zu verfahren, da die Entfärbung verzögert erfolgt und man gewöhnlich einen wenn auch geringen, so doch deutlichen Überschuß an

Wasserstoffperoxyd in die Lösung bringt. Dieser Überschuß kann dann durch vorsichtigen Zusatz einer schwachen Permanganatlösung entfernt werden.

Wird im Oxydationsansatz auch die Menge an eventuell gebildetem Pentabromaceton (Citronensäurebestimmung) ermittelt, so ist es nach unseren Erfahrungen besser, den geringen Überschuß an Wasserstoffperoxyd nicht zu entfernen, sondern das eben entfärbte und noch kalte Oxydationsgemisch alsbald mit Petroläther so auszuschütteln und titrimetrisch zu bestimmen, wie es Hargreaves und Mitarbeiter[4] vorschreiben.

Auf die Vorschriften von Pucher und Mitarbeiter hinsichtlich eines Mindestgehaltes des zu destillierenden Anteiles des Oxydationsansatzes an Schwefelsäure sei aufmerksam gemacht, besonders für den Fall, daß ein Oxydationsansatz mit 1,0 n Schwefelsäure verwendet wird.

Da das von Pucher und Mitarbeiter vorgeschriebene Endvolumen von 5 ml sich während des Siedens nicht genau einstellen ließ, haben wir es vorgezogen, bis zum gut erkennbaren ersten Auftreten weißer Dämpfe von Schwefeltrioxyd zu destillieren.

Eine Variation der Destillationsgeschwindigkeit im Bereich von 12 bis 30 min für etwa 45 ml Destillat veränderte die Ergebnisse nicht.

6. Steigerung der Empfindlichkeit der Methode.

Die Empfindlichkeit der Methode dürfte in der von Pucher und Mitarbeitern beschriebenen Form im allgemeinen ausreichen.

1. Pucher und Mitarbeiter schließen die Möglichkeit nicht aus, statt aliquoter Anteile von 2 bis 5 ml die gesamte Pyridinlösung (25 ml) zur Bereitung der Farblösung zu verwenden. Sparsamer ist es, bei diesem Vorgehen einen aliquoten Anteil der Pyridinlösung auf ein geringeres Volumen als 100 ml aufzufüllen. Zwar verschwindet mit steigendem Pyridingehalt der Farblösung die Rotkomponente der Färbung immer mehr, und schließlich entsteht (mit z. B. 25 ml Pyridin/100 ml Farblösung) eine dem Auge bei Tageslicht rein blau erscheinende Lösung; doch wird bei Benützung von Filter S 57 der Extinktionswert dadurch nicht beeinflußt. Die Extinktion ist im Bereich von 2 bis 10 ml 5 n Natronlauge je 100 ml Farblösung von der Laugenkonzentration unabhängig.

2. Sind extrem geringe Mengen an Äpfelsäure zu bestimmen, wie es z. B. bei manometrischen Stoffwechselversuchen (Warburg-Technik) vorkommen kann, so bietet sich nach unserer Feststellung eine weitere einfache Möglichkeit, die Empfindlichkeit zu erhöhen. Man geht von 10 ml Pyridinlösung aus, setzt 3 Tropfen 5 n Natronlauge zu, schüttelt gut durch (die Lauge löst sich nicht völlig, ruft jedoch keine Trübung der blauen Pyridinlösung hervor) und photometriert bei geeigneter Schichtdicke. Bei diesem Vorgehen ist es erforderlich, den Leerwert in Rechnung

zu stellen und eine besondere unter diesen Bedingungen aufgenommene Eichkurve zu verwenden, die indes bei Berücksichtigung des Verdünnungsfaktors von der nach der Originalvorschrift hergestellten nur geringfügig abweicht. Diese Modifikation erhöht — wie leicht einzusehen ist — die Empfindlichkeit der Methode ganz erheblich, so daß Mengen an Äpfelsäure im Bereich zwischen 1 und 100 μg bestimmt werden können. Die Löslichkeit der Dinitrophenylosazonverbindung in sauren oder neutralen wäßrigen Medien dürfte so gering sein, daß es auch bei derart geringen Äpfelsäuremengen unnötig erscheint, mit dem Osazon gesättigte Vorlageflüssigkeit und Waschwässer zu verwenden.

7. Rückgewinnung von Pyridin.

Bei dem relativ hohen Preis von Pyridin erscheint es uns für die Praxis nicht unwichtig, daß sich das Pyridin aus den nicht zum Ansatz der wäßrigen Farblösungen verwendeten Anteil der Pyridinlösung durch Destillation über festem Kaliumhydroxyd bequem in einem für die Äpfelsäurebestimmung genügend reinem Zustande wiedergewinnen läßt.

Diskussion.

Die vorliegenden Angaben lassen erkennen, daß die von Pucher und Mitarbeitern entwickelte spezifische Mikromethode zur Bestimmung von Äpfelsäure nur dann einwandfreie Ergebnisse liefert, wenn die bei der Aufstellung der Eichkurve angewendeten Bedingungen auch bei den Bestimmungen selbst sehr streng eingehalten werden. Berücksichtigt man dies, dann ist es zulässig, die Bedingungen hinsichtlich der Konzentrationen von Bromid, Permanganat und Schwefelsäure in gewissem Bereich zu variieren.

Die aufgedeckte Abhängigkeit der Extinktionswerte von den Permanganat- und Schwefelsäurekonzentrationen ähnelt grundsätzlich der von Goldberg und Bernheim[3] sowie von Cartier und Pin[2] bei der bromierenden Oxydation von Citronensäure gefundenen.

Aus dem Kurvenverlauf (Abb. 3) ergibt sich die Möglichkeit, die Empfindlichkeit der Methode dadurch um 40 bis 50% zu steigern, daß man nicht, wie Pucher und Mitarbeiter empfehlen, im Bereich des flachen Abfalles, sondern des Maximums der Kurven arbeitet (Zusatz von 2,2 ml 1,5 n $KMnO_4$, Schwefelsäurekonzentration der Oxydationsmischung 4 n). Hierzu haben sich Taussky und Shorr[10], sowie Cartier und Pin[2] bei der Bestimmung von Citronensäure entschlossen. In diesem Bereich besteht aber die große Gefahr, daß Permanganat zur Oxydation anderer im Extrakt enthaltener Substanzen verbraucht wird und für die Oxydation von Äpfel- (bzw. Citronen-)säure verfügbare Permanganatkonzentration in den Bereich des steilen Kurvenabfalles gelangt, wodurch zu niedrige Werte erhalten werden.

Doch auch bei Arbeiten im Bereich des flacher abfallenden Kurvenastes kann die Anwesenheit anderer oxydierbarer Substanzen stören; denn jeder Verbrauch an Permanganat in diesem Bereich durch andere Substanzen wird die Extinktionswerte zum Maximum hin verschieben und damit eine größere Menge an Äpfelsäure vortäuschen, vor allem dann, wenn diese Substanzen rascher als Äpfelsäure oxydiert würden. Dies bedeutet also, daß nicht nur solche Substanzen stören, die unter den Reaktionsbedingungen das gleiche flüchtige Produkt wie Äpfelsäure liefern, sondern auch solche, welche die Konzentration des wesentlichen Komponenten des Reaktionsmilieus vermindern. Die im Extraktanteil vorhandenen Mengen an Äpfelsäure selbst oder an anderen in ähnlich geringen Mengen anwesenden oxydierenden Stoffen haben jedoch keinen merklichen Einfluß in diesem Sinne, da z. B. je 1 mmol Äpfelsäure nur etwa 0,07 ml 1,5 n Permanganatlösung verbraucht werden.

Um sich darüber zu informieren, ob solche Permanganat verbrauchenden Substanzen in störend großen Mengen im Extrakt des zu untersuchenden biologischen Materials vorhanden sind, kann man so vorgehen, daß man gleich große aliquote Extraktanteile einmal mit 5 ml (a), zum anderen Mal mit 2,2 ml (b) einer 1,5 n Permanganatlösung in Gegenwart von etwa 2 n Schwefelsäure oxydiert, von beiden Oxydationsansätzen gleiche Mengen destilliert und ebenfalls gleiche Mengen der Pyridinlösungen für die Farblösungen verwendet. Ist dann (nach Abb. 3, Kurve *B* mit 1,8 n H_2SO_4) der b)-Extinktionswert weniger als etwa 1,5 mal so groß wie oder gar kleiner als der a)-Extinktionswert, dann ist damit zu rechnen, daß störende, Permanganat verbrauchende Substanzen anwesend sind.

Ergeben sich Hinweise für die Anwesenheit derartiger Fremdsubstanzen in störender Menge, so erscheint es am sichersten, mit hohen Permanganat- und niederen Schwefelsäurekonzentrationen zu arbeiten, und wir befinden uns dann in dem Bereich geringerer Neigung der Kurvenäste, für den sich auch Pucher und Mitarbeiter in ihren Anweisungen entschieden haben*.

Bei der hohen, für den normalen Bedarf völlig ausreichenden Empfindlichkeit der Methode bedeutet es meist keinen Nachteil, wenn eine höhere Sicherheit mit einer tragbaren Senkung der Extinktionswerte erkauft wird. Überdies haben wir weiter oben gezeigt, auf welch einfache Weise die Empfindlichkeit für besonders hohe Ansprüche noch gesteigert werden kann.

Entsprechende Betrachtungen wie für Permanganat sind auch für die Variation der Konzentration an Schwefelsäure bei jeweils konstant

* Bei der Bestimmung von Äpfelsäure und Citronensäure nach Pucher und Mitarb.[5]) in Abwesenheit von Metaphosphorsäure ist das Oxydationsgemisch 1,45 n an Schwefelsäure; bei der Bestimmung von Citronensäure nach Hargreaves und Mitarb. in Anwesenheit von Metaphosphorsäure ist das Oxydationsgemisch 0,86 n an Schwefelsäure.

gehaltener Konzentration an Permanganat anzustellen (vgl. Abb. 2). Nach unseren Analysenwerten muß bei höheren Konzentrationen an Permanganat die Konzentration an Schwefelsäure besonders sorgfältig konstant gehalten werden, und die Empfehlung von Pucher und Mitarbeitern ist daher als eine von mehreren möglichen Kompromißlösungen anzusehen. Manches spricht dafür, in diese Vorschrift die Zugabe von 1 ml 20%iger Metaphosphorsäure aufzunehmen und den Zusatz an 64,3 gew.-%iger (= 20,3 n) Schwefelsäure in Ansätzen mit 5 ml 1,5 n Permanganatlösung bei 42 ml Gesamtvolumen von 3 auf 4 ml und in Ansätzen mit 2,25 ml 1,5 n Permanganatlösung bei 42 ml Gesamtvolumen auf 8 ml zu erhöhen. Die Konzentration des Oxydationsansatzes an Schwefelsäure würde sich damit von 1,45 n auf 1,93 n (bzw. 3,9 n) verschieben. Auch unter diesen Bedingungen liefert die Bestimmung der Citronensäure nach Hargreaves und Mitarbeiter einwandfreie Ergebnisse.

Wir hoffen damit, daß wir die Abhängigkeit der Extinktionswerte von einigen der Oxydationsbedingungen in einem für die Praxis in Frage kommenden Bereich überprüft haben, dazu beizutragen, daß leicht vermeidbare Fehler bei der Benutzung dieser Methode ausgeschlossen werden und das Vertrauen zu den gewonnenen Ergebnissen gestärkt wird. Dem Stoffwechselphysiologen und dem Lebensmittelchemiker kann diese Mikromethode ob ihrer offensichtlich hohen Spezifität und ihres geringen apparativen Aufwandes bestens empfohlen werden. Für den Fall, daß kein geeignetes Photometer zur Verfügung steht, bietet sich ein Ausweg durch titrimetrische Bestimmung des nach der Destillation verbleibenden Überschusses an 2,4-Dinitrophenylhydrazin nach Schöniger und Lieb[7], wobei es zweckmäßig sein dürfte, die Konzentration der vorgelegten Lösung an 2,4-Dinitrophenylhydrazin zu verringern.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß bei der Bestimmung von Äpfelsäure nach Pucher und Mitarbeiter die Analysenwerte weitgehend durch die Bedingungen der bromierenden Oxydation bestimmt werden.

2. Der von Hargreaves und Mitarbeitern bei der Bestimmung von Citronensäure empfohlene Zusatz von Metaphosphorsäure erweist sich auch bei der Bestimmung von Äpfelsäure als nützlich.

3. Es wird eine Möglichkeit angegeben, die Empfindlichkeit der Methode erheblich zu steigern.

Meiner technischen Assistentin, Frau Dora Dammert, danke ich für verständnisvolle Mitarbeit.

Literatur.

[1] Arhimo, A. A.: Suomen Kemistilehti B **12**, 6 (1939); ref. Chem. Zbl. 1940 I, 1880. — [2] Cartier, P., et P. Pin: Bull. Soc. Chim. biol. Paris **31**, 1176 (1949). — [3] Goldberg, A. S., and A. R. Bernheim: J. of Biol. Chem. **156**, 33 (1944). — [4] Hargreaves II, Ch. A., M. D. Abrahams and H. B. Vickery: Analytic. Chemistry

23, 467 (1951); vgl. diese Z. **135**, 385 (1952). — [5] Pucher, G. W., H. B. Vickery and A. J. Wakeman: Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **6**, 288 (1934). — [6] Pucher, G. W., A. J. Wakeman and H. B. Vickery: Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **13**, 244 (1941). — [7] Schöniger, W., u. H. Lieb: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **38**, 165 (1951). — [8] Schneider, A.: Planta (Berl.) **32**, 234 (1941). — [9] Suomalainen, H., u. E. Arhimo: Diese Z. **128**, 206 (1948). — [10] Taussky, H. H., and E. Shorr: J. of Biol. Chem. **169**, 108 (1947). — [11] Wolf, J.: Planta (Berl.) **29**, 314 (1939). — [12] Wolf, J.: Biol. Ber. **72**, 291 (1951).

Dr. phil. habil. J. Wolf,
Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung, Karlsruhe, Kaiserstraße 12.

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Szeged (Ungarn).

Neue maßanalytische Bestimmungsmethode des Chinolins.

Von

D. Köszegi und E. Salgó.

(Eingegangen am 27. Mai 1952.)

Grossmann und Hünseler[1] erhielten bei ihren Versuchen zur Herstellung von Chinolin-Komplexverbindungen der Rhodanide der zweiwertigen Metalle auf folgende Art das Dichinolinmercuritetrarhodanid, $(Chinolin)_2Hg(SCN)_4$: In der heißen alkoholischen Lösung des Chinolins wurde Quecksilberrhodanid gelöst. Beim Erkalten der Lösung fiel das kristalline Chinolinmercuridirhodanid aus. In der wäßrigen Lösung dieser Kristalle wurde unter Erhitzen abermals Quecksilberrhodanid gelöst. Nach einer gewissen Zeit trennte sich eine gelbe, ölige Schicht ab, die nach längerer Eiskühlung zu mikroskopischen Prismen des Tetrarhodanids erstarrte.

Wie wir schon früher mitteilten[2], erhielten wir eine ähnliche Komplexverbindung, nämlich das Dichinolinmercuridirhodanid bei Zugabe von Dikaliummercuritetrarhodanid, $K_2Hg(SCN)_4$, zu einer wäßrig-alkoholischen Chinolinlösung. Die Zusammensetzung der Verbindung wurde durch quantitative Analyse sichergestellt. Die Unlöslichkeit der Komplexverbindung in Wasser und im Überschuß des Fällungsmittels und die gute Titrierbarkeit der kristallinischen Fällung berechtigten uns schon damals zu der Hoffnung, auf die Fällung mit $K_2Hg(SCN)_4$ ein neues Bestimmungsverfahren für Chinolin gründen zu können.

Die Ausarbeitung eines neuen maßanalytischen Verfahrens war auch deshalb wünschenswert, weil in der Literatur nur 2 maßanalytische Bestimmungsmethoden für die Chinolinbase Erwähnung finden, nämlich die Methode von Dietzel und Paul[3] und das allgemeine Amin-Bestimmungsverfahren von D. Vorländer[4]. Beide Methoden haben gewisse Nachteile.

D. Vorländer führt bei seinem Verfahren die Amine mit Säuren in Additionsverbindungen über. Wässerige und alkoholische Lösungsmittel, die eine Zersetzung der Verbindungen verursachen würden, müssen ausgeschaltet werden. Als Lösungsmittel für das Chinolin und die Säuren wurde zuerst Benzol, später Chloroform empfohlen, als Indicator diente Dimethylaminoazobenzol. Nach K. H. Bauer führt die Vorländersche Methode zu zuverlässigen Ergebnissen, ihr Nachteil liegt aber in der außergewöhnlich schlechten Titerbeständigkeit der Maßlösung von Chlorwasserstoff in Chloroform, die mit Tribenzylamin täglich eingestellt werden muß.

Dietzel und Paul[3] empfehlen als Maßflüssigkeit eine Lösung von p-Toluolsulfosäure in Chloroform und als Ursubstanz Hexamethylentetramin. Außer Chloroform kommen auch andere halogenisierte Lösungsmittel wie Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthylen usw. in Frage, bei Anwendung von Alkohol oder Esterverbindungen wird dagegen der sonst eindeutig scharfe Farbumschlag unsicher, eventuell unbrauchbar. Ein weiterer Nachteil der Methode liegt in dem hohen Preis und der schwierigen Herstellung der p-Toluolsulfosäure.

Unser maßanalytisches Verfahren zur Wertbestimmung des Chinolins ist mit hoher Genauigkeit bei verhältnismäßig niedrigem Preis der Reagenzien ausführbar. Die notwendigen 0,1 n Maßlösungen von Dikaliummercuritetrarhodanid, Silbernitrat und Kaliumbromid sind titerbeständig und in jedem analytischen Laboratorium einfach herstellbar. Die Herstellung der Dikaliumquecksilber(II)-tetrarhodanid-Lösung wurde bereits in unserer früheren Arbeit[2] beschrieben. Im Dikaliumquecksilber(II)-tetrarhodanid sind unmittelbar nur die beiden an das Kalium gebundenen Rhodangruppen titrierbar; es wird also nur die Hälfte des gesamten Rhodangehaltes erfaßt, was bei der Titerstellung der Reagenslösung mit 0,1 n Silbernitratlösung zu berücksichtigen ist.

Bei dem früheren orientierenden Versuch[2], der mit einer ziemlich konzentrierten Reagenslösung ausgeführt wurde, erhielten wir die in Wasser und im Reagensüberschuß unlösliche Komplexverbindung von der Zusammensetzung $(C_9H_7N)_2Hg(SCN)_2$. Spätere Versuche zeigten, daß unter den bei der Titration eingehaltenen Bedingungen eine an Chinolin ärmere Verbindung entsteht, nämlich das Chinolinmercuridirhodanid $(C_9H_7N)Hg(SCN)_2$, das ebenfalls in Wasser und im Überschuß an Reagens unlöslich ist. Zur Ausfällung dieser Verbindung läßt man zu Chinolin selbst und nicht zu seiner alkoholischen Lösung die Reagenslösung schnell und in Überschuß zufließen.

Nach der Gleichung

$$C_9H_7N + K_2Hg(SCN)_4 = (C_9H_7N)Hg(SCN)_2 + 2\,KSCN \qquad (1)$$

werden mit dem Chinolin die 2 an Quecksilber gebundenen SCN-Gruppen ausgefällt, während die an Kalium gebundenen SCN-Gruppen des

Reagenses in das Filtrat übergehen; außerdem befindet sich der Reagensüberschuß im Filtrat. Die an Kalium gebundenen SCN-Gruppen sind unmittelbar titrierbar, sowohl im ursprünglichen Reagens als auch im Filtrat. Die Zahl dieser Gruppen hat sich also bei der Reaktion nicht geändert. Dagegen ergibt die Menge des an Quecksilber gebundenen Rhodans ein Maß für das Chinolin. Dieses Rhodan ist nur nach alkalischer Zersetzung des Reagenses bestimmbar:

$$K_2Hg(SCN)_4 + 2\,KOH = HgO + 4\,KSCN + H_2O. \qquad (2)$$

Man filtriert von dem entstandenen Quecksilberoxyd ab und kann dann das Rhodanid im Filtrat titrieren. Das von uns entwickelte Bestimmungsverfahren für Chinolin besteht also darin, daß man die zu untersuchende Probe mit einer gemessenen überschüssigen Menge Dikaliumquecksilber(II)-tetrarhodanidlösung versetzt, von der entstandenen gut filtrierbaren, kristallinen Chinolin-Komplexverbindung abfiltriert, in einem aliquoten Teil des Filtrates den $Hg(SCN)_2$-Bestandteil des Reagenses mit Alkalilauge zerlegt und das durch das Chinolin nicht gebundene Rhodanid nach VOLHARD titriert.

Da das Chinolin nur mit dem $Hg(SCN)_2$-Bestandteil des Reagenses reagiert, könnte sich die Frage erheben, ob die unmittelbare titrimetrische Bestimmung des Chinolins mit 0,1 n Mercurirhodanid-Maßlösung nicht einfacher wäre. Der Ausführung steht aber die Schwerlöslichkeit des Mercurirhodanids im Wege.

Arbeitsvorschrift: In einen 100 ml-Meßkolben werden 0,2—0,4 g Chinolin genau eingewogen, mit 80 ml 0,1 n Dikaliummercuritetrarhodanid-Lösung versetzt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Die Reagenslösung ist in 3—4 Anteilen in jeweiligen Zeitpausen von etwa 2 min. zuzusetzen, wobei der Kolben nach jedem Zusatz umgeschwenkt wird. Schütteln ist wegen Schäumens der Flüssigkeit, das das genaue Einstellen auf die Marke erschweren würde, zu vermeiden. Nach dem Durchschütteln der aufgefüllten Lösung entsteht zunächst eine milchige Trübung, dann folgt die Abscheidung des nadelförmig kristallinen Chinolin-Komplexes. Nach Absitzen des Niederschlages filtriert man und versetzt 50 ml des Filtrates in einem ERLENMEYER-Kolben mit 10%iger Kaliumhydroxydlösung. Hierbei fällt nach Gleichung (2) Quecksilberoxyd aus. Nebenher wird derjenige Anteil des ursprünglich nicht titrierbaren Rhodans, der in bezug auf das Chinolin im Überschusse ist, freigesetzt. Der Quecksilberoxydniederschlag wird abfiltriert und mit wenig Wasser ausgewaschen. Das in einem 100 ml-Maßkölbchen aufgefangene Filtrat wird bis zur Marke aufgefüllt. 10 ml davon neutralisiert man mit verdünnter Salpetersäure, versetzt mit 25 ml 0,1 n Silbernitratlösung und titriert mit 0,1 n NH_4SCN-Lösung zurück. Als Indicator dient Ferriammoniumsulfat oder Ferrinitrat.

Der Prozentgehalt des Chinolins wird aus dem Titrationsergebnis nach folgender Überlegung berechnet:

50 ml der verdünnten (80 : 100) Lösung enthalten einerseits die 40 ml der 0,1 n Reagenslösung entsprechende, unmittelbar titrierbare Rhodanmenge. Andererseits ist das in bezug auf das Chinolin überschüssige und unmittelbar nicht titrierbare Rhodan vorhanden. Nach der alkalischen Zersetzung wird auch dieser Anteil titrierbar. Wenn das Chinolin überhaupt kein Rhodan gebunden hätte, müßte die zweite

Verdünnung (zu 100 ml) eine $2 \times 40 = 80$ ml 0,1 n Reagenslösung entsprechende Rhodanmenge enthalten. Demnach entsprechen 10 ml der Lösung, die mit überschüssiger Silbernitratlösung gefällt wurde, genau 8 ml der 0,1 n Maßlösung, die $^1/_{40}$ Mol $K_2Hg(SCN)_4$ im Liter enthält. Die Berechnung erfolgt nach folgender Formel

$$g \text{ Chinolin} = [a - (b - c)] \cdot 10 \cdot 2 \cdot 0{,}006457$$

worin

a = 8 ml 0,1 n Reagenslösung,

b = ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung,

c = ml der zur Rücktitration verbrauchten 0,1 n NH_4CNS-Lsg.

und 0,006457 den Umrechnungsfaktor für Chinolin bedeuten.

Tabelle 1.

Einwaage an Chinolin g	0,1 n $AgNO_3$-Lsg. ml	0,1 n KSCN-Lsg. ml	Chinolin gefunden g	Chinolin gefunden %	Abweichung %
0,2842	25,00	19,20	0,2841	99,96	— 0,04
0,3008	25,00	19,32	0,2997	99,67	— 0,36
0,3572	25,00	19,76	0,3564	99,78	— 0,22
0,3842	25,00	19,97	0,3836	99,85	— 0,15
0,3074	25,00	19,38	0,3073	99,97	— 0,03

Das bei unseren Versuchen untersuchte Chinolinpräparat wurde durch zweimalige Destillation im Vakuum gereinigt.

Als Vorteile unserer Methode sind die einfache und billige Herstellung der nötigen Maßlösungen als auch die schnelle Ausführbarkeit zu bezeichnen. Eine Bestimmung nimmt höchstens $^1/_4$ Std in Anspruch.

Im weiteren beabsichtigen wir, unsere Methode auf die Homologen des Chinolins anzuwenden, ebenso auch auf die Bestimmung von Chinolin bei Gegenwart von Isochinolin.

Zusammenfassung.

Die neue maßanalytische Chinolinbestimmung beruht auf der Fällung mit Dikaliummercuritetrarhodanid — $K_2Hg(SCN)_4$ —. Dieses Komplexsalz enthält 2 unmittelbar titrierbare Rhodangruppen, die an das Kalium gebunden sind, wogegen die an das Quecksilber gebundenen beiden Rhodangruppen nur nach alkalischer Zerlegung der Komplexverbindung titrierbar werden.

Das Dikaliummercuritetrarhodanid verbindet sich mit Chinolin zu der Komplexverbindung $(Chinolin)Hg(SCN)_2$, wobei eine bestimmte Menge des unmittelbar nichttitrierbaren Rhodans durch das Chinolin gebunden wird. Die eigentliche Bestimmung erfolgt, indem der im Filtrate der Chinolinfällung vorhandene Reagensüberschuß mit Alkalilauge zersetzt und das jetzt freigesetzte Rhodan nach Volhard zurücktitriert wird.

Literatur.

[1] Grossmann, H., u. F. Hünseler: Z. anorg. Chem. **46**, 361 (1905). — [2] Köszegi, D., u. E. Salgó: diese Z. **130**, 403 (1950). — [3] Bauer, K. H.: Die organische Analyse, 2. Aufl., S. 167. — [4] Vorländer, D.: Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1789 (1933); **67**, 145 (1934); vgl. diese Z. **101**, 156 (1935).

Prof. Dr. D. Köszegi, Szeged, Dóm-tér 2/c (Ungarn).

Aus dem Max-Planck-Institut für Bastfaserforschung, Nd.-Marsberg.

Bemerkungen zur Bestimmung von Zuckern und zuckerartigen Stoffen in wässerigen Pflanzenauszügen nach der Hypojoditmethode.

Von

Max Lüdtke.

(Eingegangen am 11. Juni 1952.)

Zur Bestimmung von Aldosen und zu ihrer Unterscheidung gegenüber Ketosen wird häufig die Umsetzung mit Hypojoditlösungen herangezogen. Da Ketosen praktisch kein Jod verbrauchen, wird in reinen Zuckerlösungen der durch Hypojodit erhaltene Wert bei Abwesenheit von Ketosen gleich dem durch die Kupfermethode bestimmten sein, andernfalls aber tiefer liegen.

Bei der Überprüfung des Zuckergehaltes von Wasserdampfextrakten und von Wasserauskochungen (Atmosphärendurck) einzelner Teile des Flachsstengels und von Holzspänen sowie anderer Materialien nach der Hypojoditmethode (Arbeitsweise Auerbach und Bodländer[1]) einerseits und nach der Kupfermethode (Arbeitsweise Schoorl[2]) andererseits ergab sich nun, daß die klaren wässerigen Lösungen und auch die auf dem Wasserbad erhaltenen Rückstände hieraus gegenüber Hypojodit ein viel

Tabelle 1. *Wasserdampfextrakte aus Flachsstengeln, Fichten- und Buchenholz und deren Abdampfrückstände vor und nach Hydrolyse mit 2%iger Schwefelsäure auf „Zucker"gehalt nach den Methoden* Auerbach *und* Bodländer *(J) und* Schoorl *(Cu) geprüft. Angaben in % Glucose.*

	Wässeriger Extrakt				Abdampfrückstand			
	vor Hydrolyse		nach Hydrolyse		vor Hydrolyse		nach Hydrolyse	
	J	Cu	J	Cu	J	Cu	J	Cu
Flachs-Grünschäben	53,0	29,7	119,9	68,1	88,3	27,6	97,5	60,0
Flachs-Röstschäben	109,8	48,3	103,7	59,7	97,8	33,5	168,3	54,8
Flachs-Grünfaser .	56,9	15,3	85,2	38,5	32,5	7,0	87,6	48,3
Flachs-Röstfaser .	123,6	28,2	172,7	68,6	32,6	7,0	91,6	43,5
Flachs-Röstwasser.	40,9	6,3	49,9	8,8	18,9	3,2	30,7	5,5
Fichtenspäne . . .	123,4	30,4	160,6	56,1	140,9	36,4	162,4	63,2
Buchenspäne . . .	95,7	24,1	138,8	44,7	89,1	18,0	130,8	43,4

Tabelle 2. *Verschiedene Polysaccharide in 0,4%iger wäßriger Lösung 6 × 6 Std am Rückflußkühler gekocht. Reduktionswerte nach* Auerbach *(J) und* Schoorl *(Cu) bestimmt. In % Glucose auf Einwaage ber. Siehe Text.*

	1 mal 6 Std		2 mal 6 Std		3 mal 6 Std		4 mal 6 Std		5 mal 6 Std		6 mal 6 Std	
	J	Cu	J	Cu	J	Cu	J	Cu	J	Cu	J	Cu
Cellulose, gebl. Linters, Kochflüssigkeit.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Flachspektin A	3,5	9,2	24,5	15,5	56,3	25,3	83,7	35,0	103,0	36,0	119,2	37,6
Apfelpektin, käufl.	2,1	13,1	15,0	15,6	34,7	17,2	50,2	21,4	80,7	29,0	91,0	31,5
Xylan, Buchenholz	0	0	0,8	1,0	3,1	1,8	6,7	2,9	10,0	4,0	17,8	6,7
Kartoffelstärke	0	1,4	0	1,7	0	0,7	0	0,9	0	1,0	0	1,1
Inulin	0	5,6	0	28,8	3,9	75,8	9,4	101,5	14,5	101,7	16,0	100,6
Mannan A, Steinnuß.	1,9	3,0	0	1,3	0	0,1	0	0,3	0	0,4	1,2	0,6

stärkeres Reduktionsvermögen aufwiesen als gegenüber Kupfersalz (Tab. 1). Der Jodverbrauch nahm nach 6stündiger Hydrolyse der Extrakte und Abdampfrückstände in 2%iger Schwefelsäure noch zu.

Auf Glucose berechnet ergab das Jodverfahren 2—3—4mal so hohe Zuckerwerte wie die Kupfermethode. Die in Tab. 1 angegebenen Materialien waren 6—60 Std der Einwirkung strömenden Wasserdampfes von Atmosphärendruck oder kochenden Wassers ausgesetzt und zu verschiedenen Zeiten untersucht worden[3].

Prüft man weiter das Verhalten einzelner chemischer Komponenten aus diesen Pflanzenmaterialien, indem man sie z. B. 6mal je 6 Std in Jenaer Glasgefäßen einer Kochung in destilliertem Wasser am Rückflußkühler unterwirft und nach jeder Kochung Zuckerbestimmungen nach beiden Methoden vornimmt, so ergibt sich das Bild der Tab. 2. Hier sind die Reduktionswerte auf die Menge der Ausgangssubstanzen bezogen und in Prozent Glucose ausgedrückt. Wie man sieht, geben, soweit bisher erkannt, nur die Pektinstoffe und das Xylan den aufgezeigten Effekt, bzw. Substanzen, in denen diese enthalten sind. Cellulose, Stärke und Mannan, also Hexosane, zeigten praktisch keine Zerspaltung oder Umsetzung; ein Überflügeln des Kupferwertes durch den Hypojoditwert war bei ihnen nicht zu beobachten. Inulin spaltete sich bald auf, der Jodverbrauch blieb aber, wie dies bei Ketosen zu erwarten war, gegenüber der Kupferreduktion nur gering. Die Substanzen gingen mit Ausnahme der Cellulose und des Mannans beim Kochen in Lösung und wurden in

dieser auf ihre Reduktionswerte geprüft. Von der Cellulosekochung wurde die klare überstehende Flüssigkeit zur Zuckerbestimmung benutzt, weshalb diese Werte praktisch gleich Null sind und auch nicht die kleinen Werte erscheinen, die beim Messen von Cellulose in Kupfer- oder Hypojoditlösung zu bemerken sind. Das Mannan wurde in Aufschwemmung gemessen.

Man darf hiernach vermuten, daß Polyuronsäuren und Pentosane allgemein einen hohen Jodverbrauch bei längerer Behandlung mit Dampf oder kochendem Wasser haben werden. In solchen Lösungen läßt sich die Bestimmung der Zucker und zuckerähnlichen Stoffe nach der Hypojoditmethode in der üblichen Form nicht durchführen. Hier gibt die Kupfermethode richtigere Werte an, wobei natürlich zu beachten ist, daß es sich bei beiden Methoden um Konventionsverfahren handelt, die auf einen bestimmten Zucker (Glucose) basiert sind, während die zu prüfenden Stoffe ganz oder teilweise aus anderen Kohlenhydraten aufgebaut und verschieden stark verändert sein können. Durch gleichzeitige Messung des Reduktionswertes in Hypojodit- und in Kupferlösung kann man auf die geschilderten Verhältnisse aufmerksam werden.

Es ist nun beachtlich, daß die einfachen, in Tab. 3 genannten Zucker, (die vor der Behandlung — wie die Glucose — 2 Atome Jod oder ungefähr diese Menge je Molekül beanspruchen) nach 6 mal 6 Std Kochzeit weder unter allgemeinen Bedingungen noch bei Durchleiten von Luft einen solchen Effekt geben. Die Kochung wurde im übrigen wie bei den Substanzen der Tab. 2 durchgeführt. Glucose und Xylose weisen, ohne Luftdurchleitung gekocht, n: h beiden Verfahren praktisch denselben Wert auf. Die übrigen Zucker, unter Durchleiten von Luft gekocht, haben infolge von Sekundärreaktionen höhere Werte, auch übertreffen, mit Ausnahme der Galactose, die Kupfer- die Jodwerte. Die Pentosen benehmen sich wie die Hexosen.

Tabelle 3. *Zucker in 0,5%iger wäßriger Lösung nach 6 × 6 Std Kochzeit. In % der Einwaage, auf Glucose bezogen.*

	Auerbach-Bodländer	Schoorl
Glucose, ohne Luftdurchleitung	101	99
Mannose, mit Luftdurchleitung	107	119
Galactose, mit Luftdurchleitung	104	96
L-Rhamnosehydrat, mit Luftdurchleitung	107	133
L-Arabinose, mit Luftdurchleitung	116	119
Xylose, ohne Luftdurchleitung	111	112
Fructose, mit Luftdurchleitung	12	103

Wie sich Di- und höhere Saccharide aus Pentosen verhalten, konnte noch nicht untersucht werden.

Auch bei der sauren und alkalischen Behandlung der in Tab. 1 genannten Ausgangsstoffe liegen die Verhältnisse anders als bei der Dampf- oder Wasserextraktion. Kocht man z. B. 120 g der trocknen Holzsubstanz des gerösteten Flachsstengels (Flachsröstschäben) mit 2,5 l 2%iger Schwefelsäure oder 0,5%iger Natronlauge 1 Std am Rückflußkühler, entnimmt eine Probe von 30 ml, prüft hierin den Zuckerwert nach beiden Methoden und verfährt wiederholt in dieser Weise, so erhält man in den einzelnen Fraktionen die in Tab. 4 zusammengestellten, auf Glucose berechneten und für 10 ml Flüssigkeit geltenden Zuckerwerte in Milligramm. Das Verhältnis des Kupferwerts zum Hypojoditwert bleibt ungefähr dasselbe, ist also ein anderes als bei der Wasserkochung (Tab. 1 und 2).

Tabelle 4. *Kochung von Flachsröstschäben in 2%iger Schwefelsäure bzw. 0,5%iger Natronlauge. mg Glucose (ber.) in 10 ml Kochflüssigkeit.*

Fraktion	2%ige H_2SO_4		0,5%ige NaOH	
	Kupfer mg	Hypojodit mg	Kupfer mg	Hypojodit mg
1	25	35	1,6	35
2	55	77	3,0	38
4	98	126	2,8	41
6	126	155	3,0	42
8	143	186	3,0	40
10	165	214	3,3	45
12	189	241	3,9	50
14	200	260	3,1	51
16	203	270	3,1	53
18	214	280	3,4	50

Die Polyuronide und Pentosane müssen durch die Wasser- bzw. Dampfbehandlung in den Ausgangsmaterialien so verändert worden sein, daß sie beim Zusammenbringen mit Hypojoditlösung neben der Oxydation etwa vorhandener Aldehydgruppen noch einen weiteren Umsatz mit dem Jodreagens eingehen. Es läßt sich denn auch beobachten, daß bei der Jod-Alkali-Einwirkung auf wasser- und dampfbehandelte Produkte ein Jodoformgeruch oder eine schwache Jodoformabscheidung auftritt, die stärker ist nach der Hydrolyse dieser Produkte und bei Verwendung von n Alkalilösung statt der Soda-Bicarbonat-Mischung nach AUERBACH. Es wurden z. B. aus je 1,5 g Abdampfrückstand der Wasserdampfdestillate nach 6stündiger Hydrolyse in 2%iger Schwefelsäure aus dem angesäuerten und mit Thiosulfat titrierten Gemisch nach AUERBACH 24,2 mg reines Jodoform aus Röstfasern, 10,6 mg aus Röstschäben, 19,4 mg aus Grünfasern und 31,3 mg aus Grünschäben in Form 6strahliger Blättchen vom Schmelzpunkt 119—120° (Mischschmelzpunkt derselbe) isoliert. Die Gewinnung geschah durch Filtration des Jodoforms

aus der Lösung, Auflösen in Äthylalkohol und Ausfällen mit Wasser. Sie ist bekanntlich nicht quantitativ. Aus den wäßrigen Dampfdestillaten oder Auskochungen war die Ausbeute nach Hydrolyse wegen der großen Flüssigkeitsmenge geringer*. Hiermit ist erwiesen, daß eine Umsetzung mit Jod unter Jodoformbildung als eine zweite Quelle für den Jodverbrauch in Frage kommt. Umsetzungen von Zuckerabkömmlingen mit alkalischer Jodlösung unter Bildung von Jodoform sind besonders bei Säurelactonen von Zuckern gefunden worden**.

Reductone, die in alkalischer Lösung ebenfalls hohen Jodverbrauch aufweisen, dürften daneben nur eine geringe Rolle spielen. Da sie auch in saurer Lösung Jod verbrauchen, und zwar 2 Atome je Molekül, war eine Feststellung ihrer Anwesenheit leicht zu treffen; nach dem Ergebnis dieser Prüfung können sie höchstens in einer Menge bis zu 1% der Gesamttrockensubstanz anwesend sein. Dem entspricht die geringe Menge an Reductinsäure, die in Hydrolysaten von Flachspektin aufgefunden wurde***.

Der Wasseraufschluß hat seinen eigenen Chemismus. Er ist nicht gleichzusetzen mit dem einer Hydrolyse durch stark verdünnte Säuren wie Salz- oder Schwefelsäure. Er mag eine gewisse Beziehung zur Umsetzung mit schwacher Alkalilösung haben, denn auch bei dieser ist nach Zugabe von Jodlösung Jodoformbildung festzustellen. Er wird nicht durch den Zutritt von Luftsauerstoff ausgelöst; im Stickstoffstrom erhält man den gleichen Effekt. Andererseits erinnert der Wasseraufschluß, der unter Atmosphärendruck nur Pentosane und Polyuronsäuren zu erfassen scheint, an die Furfurolbildung genannter Körperklassen in saurem Medium, die allerdings auch bei Monozuckern vor sich geht, was bei der Wasserbehandlung nicht beobachtet wurde (Tab. 3).

Eine eingehende Darstellung der chemischen Vorgänge, die bei der Dampf- und Wasserbehandlung genannter Stoffe stattfinden, soll später erfolgen. Hier galt es, den Nachweis zu führen, daß Wasser- und Dampfeinwirkung auf pflanzliche Materialien stark jodverbrauchende Substanzen hervorbringen können, die die Anwendung der Hypojoditmethode in der bekannten Form zur Bestimmung des Gehalts an Zuckern und zuckerartigen Stoffen nicht gestatten.

---

* Die Angaben der Literatur über die Löslichkeit von Jodoform in Wasser sind sehr unterschiedlich. D'Ans und Lax im „Taschenbuch": In Wasser unlöslich. Handbook of Chemistry and Physics 1945: 12,5 mg in 100 ml. M. Steiner in Kleins Handbuch der Pflanzenanalyse: 0,07% in Wasser von 15°.

** Es sei auf folgende Zuckerabkömmlinge hingewiesen: Mannozuckersäuredilacton[4], Mannuronsäurelacton[5], Pentaacetyl-methyl-gluconosid, Tetraacetylgluconose[6], 4-Galactosido-Isoglucal[7], d-Zuckersäuredilacton[8].

*** M. Lüdtke, H. Felser[9]. Die Konstitution dieses Körpers wurde von Reichstein und Oppenauer[10] ermittelt; die Autoren benutzten zur Herstellung u. a. die sogenannte Tetragalacturonsäure von F. Ehrlich.

Literatur.

[1] Auerbach, F., u. E. Bodländer: Z. angew. Chem. **36**, 602 (1923). — [2] Schoorl, N.: Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **39**, 180 (1920); vgl. diese Z. **75**, 301 (1928); siehe auch R. Sieber, Untersuchungsmethoden der Zellstoff- u. Papier-Industrie, Berlin 1951. — [3] Siehe hierzu M. Lüdtke, Melliand Textilber. **33**, 107 (1952). — [4] Kiliani, H.: Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2344 (1925); K. Rehorst, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1476 (1932); **71**, 923 (1938); **75** ,1644 (1942). — [5] Nelson, W. L., and L. H. Cretcher: J. Amer. Chem. Soc. **52**, 2130 (1930). — [6] Helferich, B., u. N. M. Bigelow: Z. physiol. Chem. **200**, 263 (1931). — [7] Bergmann, M., L. Zervas u. J. Engler: Lieb. Ann. **508**, 25 (1934). — [8] Rehorst, K., u. H. Scholz: Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 520 (1936). — [9] Lüdtke, M., u. H. Felser: Lieb. Ann. **549**, 1 (1941). — [10] Reichstein, T., u. R. Oppenauer: Helv. chim. acta **16**, 988 (1933).

Dr. M. Lüdtke, Max-Planck-Institut für Bastfaserforschung, Nieder-Marsberg (Westf.).

Aus dem anorganisch-analytischen Forschungslaboratorium der Chemischen Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich.

Qualitative Nachweisreaktionen von „Hexametaphosphat“ mit organischen Amino-Verbindungen.

Von

W. Dewald und H. Schmidt.

(Eingegangen am 24. Juni 1952.)

Der qualitative Nachweis von „Hexametaphosphat“ [Natriummetaphosphat-Glas $(NaPO_3)_x$] neben anderen Phosphaten sowie Sulfat, Silicat und anderen anorganischen Anionen war bis vor kurzem recht schwierig. Außer der klassischen nicht in allen Fällen günstigen Nachweisreaktion mit Eiweiß und den Fällungsreaktionen mit $BaCl_2$ und Benzidin, die durch Sulfat gestört werden, war noch die Reaktion mit Hexamminkobalt(III)-chlorid bekannt, das, im Überschuß angewandt, mit Hexametaphosphat eine gelbe kolloidale Trübung gibt und nach einigem Stehen Abscheidung eines orangegelben Öles verursacht. Da auch Pyro- und Tripolyphosphat Reaktionen mit dieser Verbindung geben, ist auch dieser Nachweis von Hexametaphosphat nicht besonders geeignet. In jüngerer Zeit hat R. Neu[1] quartäre organische Ammonium-Verbindungen, z. B. „Zephirol“ für den Nachweis von Hexametaphosphat neben anderen Phosphaten vorgeschlagen. Wie wir feststellten, lassen sich hierfür auch einige andere organische Amino-Verbindungen verwenden.

Von einer großen Anzahl untersuchter Verbindungen zeigten sich als besonders geeignet: 1. m-Phenylendiaminhydrochlorid (5%ige wäßrige Lösung); 2. 1,2,4-Diaminophenolhydrochlorid (5%ige wäßrige Lösung); 3. o-Tolidin (0,5 g werden mit 6 ml Eisessig versetzt; mit Wasser wird auf 50 ml aufgefüllt).

Es wurde jeweils eine Probe der zu untersuchenden Substanz in 25 ml Wasser gelöst, mit 5 ml Eisessig und 1 ml Reagenslösung versetzt (Tabelle 1 und 2).

Tabelle 1.

Untersuchte Substanz	Reagens 1	Reagens 2	Reagens 3
$Na_4P_2O_7$	klar	klar	klar
$Na_5P_3O_{10}$*	„	„	„
$(NaPO_3)_3$	„	„	„
$(NaPO_3)_x$	trüb	trüb	Ausflockung
Natriummetasilicat . . . . (technisch)	klar	klar	klar
Na_2SO_4	„	„	nur bei relativ hohen Konzentrationen (1 g Na_2SO_4) bildete sich nach einiger Zeit (15 min) ein feinkörniger Niederschlag

* In Form des Hexahydrates besonders rein dargestellt durch Tempern von technischem $Na_5P_3O_{10}$ bei 420—450° und 3maliges Umfällen: Lösen in Wasser und fraktionierte Fällung mit Methanol, wobei jeweils nur die Mittelfraktion verwendet wurde.

Tabelle 2.

Untersuchte Substanz	Reagens 1	Reagens 2	Reagens 3
10 mg $Na_4P_2O_7$ . . . . } 10 mg $Na_5P_3O_{10}$ . . . . }	klar	klar	klar
20 mg $Na_5P_3O_{10}$	„	„	„
10 mg $Na_4P_2O_7$ . . . . } 10 mg $Na_5P_3O_{10}$ . . . . } 4 mg $(NaPO_3)_x$ . . . . }	trüb	trüb	Ausflockung
20 mg $Na_5P_3O_{10}$ . . . . } 4 mg $(NaPO_3)_x$ . . . . }	trüb	trüb	Ausflockung
20 mg $Na_5P_3O_{10}$ . . . . } 1 mg $(NaPO_3)_x$ }			Ausflockung
20 mg $Na_5P_3O_{10}$ . . . . } 0,5 mg $(NaPO_3)_x$. . . . }	Opalescenz	starke Opal.	nach 3 min noch deutl. Ausfl.

Der Nachweis von Hexametaphosphat ist besonders wichtig für die Untersuchung von Waschmitteln. Diese werden zur Prüfung auf Phosphate allgemein zuerst kalt mit Alkohol extrahiert, um die organischen Anteile zu entfernen. Es wurden 2 Modellsubstanzen für Waschmittel-Extraktionsrückstände hergestellt:

Tabelle 3.

Untersuchte Substanz	Reagens 1*	Reagens 2*	Reagens 3
200 mg I	klar	klar	klar
180 mg I 10 mg $Na_4P_2O_7$ 10 mg $Na_5P_3O_{10}$	,,	,,	,,
160 mg I 20 mg $Na_4P_2O_7$ 20 mg $Na_5P_3O_{10}$	,,	,,	,,
180 mg I 10 mg $Na_4P_2O_7$ 10 mg $Na_5P_3O_{10}$ 2,5 mg $(NaPO_3)_x$	starke Opalescenz	trüb	Ausflockung
160 mg I 20 mg $Na_4P_2O_7$ 20 mg $Na_5P_3O_{10}$ 2,5 mg $(NaPO_3)_x$	starke Opalescenz	trüb	Ausflockung
160 mg I 20 mg $Na_4P_2O_7$ 20 mg $Na_5P_3O_{10}$ 1,25 mg $(NaPO_3)_x$	starke Opalescenz	starke Opalescenz	Ausflockung
160 mg I 20 mg $Na_4P_2O_7$ 20 mg $Na_5P_3O_{10}$ 0,6 mg $(NaPO_3)_x$			nach 2—3 min gerade noch erkennbare feine Ausflockung
200 mg II	klar	klar	klar
160 mg II 10 mg $Na_4P_2O_7$ 20 mg $Na_5P_3O_{10}$	,,	,,	,,
160 mg II 20 mg $Na_4P_2O_7$ 20 mg $Na_5P_3O_{10}$ 2,5 mg $(NaPO_3)_x$	schwach opalescierend, nach einigem Stehen stärker	trüb	Ausflockung
160 mg II 20 mg $Na_4P_2O_7$ 20 mg $Na_5P_3O_{10}$ 1,25 mg $(NaPO_3)_x$		Opalescenz	Ausflockung
160 mg II 20 mg $Na_4P_2O_7$ 20 mg $Na_5P_3O_{10}$ 0,6 mg $(NaPO_3)_x$			nach 2—3 min gerade erkennbare feine Ausflockung

* Lösungen verfärben sich nach einiger Zeit infolge Oxydation durch aktiven Sauerstoff, vor allem bei Abwesenheit von Phosphat.

Tabelle 4.

Untersuchtes Polyphosphat-Glas, Mol. Verh. $Na_2O : P_2O_5$	Zephirol* angewandt 1 mg Phosphat pro 5 ml 10%ig. Essigsäure	Verhalten gegen			
		Reagens 1 angewandt 5 mg Phosphat in 30 ml 17 Vol%ig. Essigsäure	Reagens 2 angewandt 5 mg Phosphat in 30 ml 17 Vol%ig. Essigsäure	Reagens 3 angewandt	
				5 mg Phosph. in 30 ml 17Vol%ig. Essigsäure	20 mg Phosph. in 30 ml 17Vol%ig. Essigsäure
5 : 3	mit 1 ml Z. klar, nach einigem Stehen trüb	klar	klar	klar	sehr schw. Opalescenz, nach einiger Zeit schw. Niederschlag
6 : 4	mit 1 ml Z. klar, nach einigem Stehen trüb	klar	klar	schwache Opalescenz, nach Schütteln Bildung eines Niederschlags	Niederschlag
7 : 5	mit 1 ml Z. klar, nach einigem Stehen trüb	klar	klar	deutlich sichtbarer Niederschlag	—
9 : 7	mit 1 ml Z. schwache Trbg., mit 3 ml Z. klar, nach einiger Zeit dauernd stärker werd. Trübung	klar	deutl. trüb	Niederschlag	—
12 : 10	mit 1 ml. Z. trüb, mit 20 ml Z. kaum erkennbar trüb	nach längerer Zeit eben sichtbare Trübg.	trüb	Niederschlag	—
22 : 20	mit 1 ml Z. trüb, mit 20 ml Z. noch schw. trüb	trüb	trüb	Niederschlag	—
1 : 1	mit noch so großem Überschuß von Z. trüb	trüb	trüb	Niederschlag	—

* Alle untersuchten Proben gaben mit 0,1 ml Zephirol einen Niederschlag, der sich zum Teil bei weiterer Zugabe von Z. wieder auflöste, wie das bei $Na_5P_3O_{10}$ der Fall ist.

I. 10 g Natriumperborat (technisch)
2 g $MgSO_4$
2 g Natriummetasilicat (technisch)
10 g Na_2HPO_4
4 g Na_3PO_4
50 g Na_2SO_4

II. 50 g Na_2CO_3
10 g Natriumpercarbonat (technisch)
5 g Wasserglas
15 g NaCl

Diese beiden Gemische wurden allein und in Gegenwart von kondensierten Phosphaten unter den gleichen Bedingungen wie zuvor mit Reagenslösung 1—3 nachgeprüft (Tab. 3).

Nach Olof Samuelson[2] und anderen Autoren[3] enthält Hexametaphosphat hochkondensierte, kettenförmige Polyphosphate, die pro Molekül mehr als 100 P-Atome enthalten. Daß auch in abgeschreckten Phosphatgläsern der stöchiometrischen Zusammensetzung $Na_5P_3O_{10}$ bis $NaPO_3$ Gemische von kettenförmigen Polyphosphaten der verschiedensten Molekülgrößen der allgemeinen Formel $Na_{n+2}P_nO_{3n+1}$, wo n alle Werte von 2 bis über 100 annehmen kann, nebeneinander in statistischer Verteilung vorliegen, haben J. van Wazer et al.[4] nachgewiesen. Dabei hängt der Prozentsatz eines bestimmten Polyphosphats von der stöchiometrischen Zusammensetzung des Glases ab. Je höher der P_2O_5-Gehalt ist, desto höhermolekulare Polyphosphate überwiegen im Gemisch. Wir sind unabhängig von dieser Arbeit durch Untersuchen des Verhaltens solcher Phosphatgläser gegen $BaCl_2$ in saurer Lösung* zu denselben Ergebnissen gekommen. Gemäß diesen Anschauungen sind die Nachweisreaktionen für Hexametaphosphat spezifisch für Polyphosphate einer bestimmten Mindest-Molekülgröße (Tripolyphosphat gibt diese Reaktionen nicht mehr), und es war festzustellen, wie die einzelnen Hexametaphosphatreagenzien auf Polyphosphatgläser verschiedener stöchiometrischer Zusammensetzung ansprechen. Die untersuchten Gläser waren hergestellt worden, indem Mischungen von $(NaPO_3)_3$ und $Na_4P_2O_7$ in Portionen von 1 g im Goldplatintiegel geschmolzen, 1 Std lang auf Temperaturen von 870—1000° erhitzt und durch Eintauchen des Tiegels in kaltes Wasser abgeschreckt worden waren. Die Produkte sind durch ihr Molverhältnis $Na_2O : P_2O_5$ gekennzeichnet (Tab. 4).

Technisches Natriumtripolyphosphat enthält, wie wir nachwiesen, öfters einen Gehalt an Polyphosphat mittleren und höheren Kondensationsgrades. Wir untersuchten 5 Proben von technischem Tripolyphosphat, von denen Nr. 1 ziemlich viel, Nr. 2 und 5 weniger, Nr. 3 und 4 sehr wenig Polyphosphate mittleren bis höheren Kondensationsgrades enthielt. Je 1 mg wurde nach der Vorschrift von R. Neu mit Zephirol, je 50 mg wurden wie üblich mit den von uns vorgeschlagenen 3 Reagenzien untersucht:

* Wir beabsichtigen, diese Versuche demnächst zu veröffentlichen.

Tabelle 5.

Probe	Zephirol (1 ml)	Reagens 1	Reagens 2	Reagens 3
1	trüb	klar	trüb	Niederschlag
2	„	„	Opalescenz	„
3	klar	„	klar	geringe Mengen feinen Niederschlags
4	„	„	„	desgleichen
5	schwach trüb	„	„	Niederschlag

Arbeitsvorschrift.

Zur Prüfung von Waschmitteln auf „Hexametaphosphat" wird folgende Arbeitsvorschrift vorgeschlagen:

Reagenslösungen: 1. 5%ige wäßrige Lösung von m-Phenylendiaminhydrochlorid. 2. 5%ige wäßrige Lösung von 1,2,4-Diaminophenolhydrochlorid. 3. 0,5 g o-Tolidin, mit 6 ml Eisessig versetzt, mit Wasser auf 50 ml verdünnt.

200 mg Waschmittel-Extraktionsrückstand werden in 25 ml Wasser und 5 ml Eisessig gelöst, wenn nötig wird filtriert. Darauf wird 1 ml einer der 3 angegebenen Reagenslösungen zugesetzt. Reagenslösung 1 (2) gibt mit 1% (0,5%) $(NaPO_3)_x$ im Waschmittel noch eine Opalescenz, mit Reagenslösung 3 entsteht noch bei Gegenwart von 0,3% $(NaPO_3)_x$ nach 2—3 min ein flockiger Niederschlag.

Alle diese Reagenzien sprechen nicht nur auf Hexametaphosphat (Polyphosphat sehr hohen Kondensationsgrades), sondern auch auf mittel- bis höhermolekulare Polyphosphate an, und zwar geht die Nachweisempfindlichkeit für solche Polyphosphate parallel mit der für Hexametaphosphat. Reagens 1 gibt z. B. mit technischem, durch mittel- und höhermolekulares Polyphosphat verunreinigtem Natriumtripolyphosphat keine positive Reaktion, Reagens 2 nur bei starker Verunreinigung, während Reagens 3 solche Verunreinigungen unter allen Umständen anzeigt.

Wir halten es für möglich, daß man mit den genannten Reagenzien hochpolymeres Metaphosphat bzw. höhermolekulare Polyphosphate quantitativ (nephelometrisch, gravimetrisch oder titrimetrisch) bestimmen kann und beabsichtigen, darüber zu gegebener Zeit weitere Versuche anzustellen.

Literatur.

[1] Neu, R.: Diese Z. **131**, 102 (1950). — Fette u. Seifen **53**, 148 (1951); vgl. diese Z. **135**, 67 (1952). — [2] Samuelson, O.: Svensk Kem. Tidskr. **56**, 343 (1944). — [3] Vgl. Dewald, W., u. H. Schmidt: Diese Z. **134**, 245 (1951). — [4] van Wazer, J. R., u. Mitarb.: J. Amer. Chim. Soc. **72**, 639 (1950).

Dr. Wolfgang Dewald, Wiesbaden-Biebrich, Elise-Kirchner-Str. 20.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur. H. H. Willard und N. H. Furman: *Grundlagen der quantitativen Analyse. Theorie und Praxis.* Vom dreizehnten Nachdruck der dritten amerikanischen Auflage ins Deutsche übersetzt und bearbeitet von Heribert Grubitsch. VIII, 438 Seiten mit 64 Abbildungen. Springer-Verlag Wien 1950. Ganzleinen DM 24.—.

Nach einleitenden Ausführungen über die Laboratoriumspraxis der quantitativen Analyse und die in Frage kommenden Grundgesetze und Theorien werden zunächst die Grundlagen der Maßanalyse besprochen. Daran schließen sich ausführliche Kapitel über Acidimetrie und Alkalimetrie sowie Fällungsanalyse einschließlich Komplexbildungsreaktionen, auf die eine besonders ausführliche Besprechung der Oxydations- und Reduktionsreaktionen folgt. Besondere Kapitel sind der Theorie, der Benutzung von Kaliumpermanganat, Kaliumdichromat, Cer(IV)-salzen sowie von Jod gewidmet. Dann werden die Gewichtsanalyse und die elektrolytischen Fällungen theoretisch und praktisch besprochen. Zum Schluß wird kurz auf die colorimetrische Analyse eingegangen. Bei den einzelnen Kapiteln werden einfache Beispiele von analytischen Aufgaben ausführlich erörtert; besonderer Wert wird auf die theoretische Durchdringung der einzelnen Vorgänge gelegt. Diese Absicht wird noch dadurch vertieft, daß am Schluß der Kapitel durch zahlreiche Fragen das selbständige Durchdenken der einzelnen Maßnahmen angeregt wird.

Der Übersetzer hat verschiedene Abänderungen und Ergänzungen gegenüber der amerikanischen Ausgabe eingefügt, um das Buch den deutschen Verhältnissen anzupassen. Diese Abweichungen sind durch eckige Klammern gekennzeichnet. Die Darstellung ist überaus klar und übersichtlich, die Ausstattung des Buches ist vorzüglich. So liegt ein Lehrbuch vor, dem man weite Verbreitung bei den Chemiestudierenden wünschen kann, das aber auch dem erfahrenen analytischen Chemiker viel Anregung zu bieten hat. A. Gehring.

Radiochemische Analyse. *Für die Bestimmung des Lithiums in Mineralien* verwenden E. Picciotto und M. van Styvendael[1] die Kernreaktion ${}^{6}_{3}\mathrm{Li} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{3}_{1}\mathrm{H}$. Mit Hilfe der Photoplattenmethode können auf diese Art kleinste Mengen an Lithium bestimmt werden. Bei bekannter Neutronendichte ist die Zahl der in der Kernemulsion gezählten α-Spuren (oder Triton-Spuren) eine Funktion der Li-Konzentration. Die zu untersuchenden Proben werden auf die Photoplatte gelegt und sodann im Pile langsamen Neutronen ausgesetzt. Nach der Methode der doppelten Photoemulsion können (optimal) noch 10^{-10}—10^{-11} g Li in einer Probe von $1 \cdot 10^{-3}$ ml nachgewiesen werden. Die Methode ist spezifisch für Li. Allein die Radioelemente können die Bestimmung stören. Der Vorteil dieser Arbeitsweise liegt vor allen Dingen darin, daß man die Lokalisation der Li-Atome auf einige Mikron genau in der Probe feststellen kann.

Es wird ein Li-haltiger Pegmatit aus Belgisch-Kongo untersucht und der Li-Gehalt auf $0{,}95 \cdot 10^{-2}$ g Li pro Gramm bestimmt. Die chemische Analyse ergibt einen Wert von $1{,}2 \cdot 10^{-2}$. Verwendet wurden Ilford C 2-Platten. Die Neutronendichte im Pile betrug $0{,}8 \cdot 10^{10}$ Neutronen/cm² · sec. Auch zur Bestimmung des Bors

[1] C. r. Acad. Sci. (Paris) **232**, 855 (1951).

dürfte die Methode unter gewissen Bedingungen sehr geeignet sein, sie hat auch für die Biologie Bedeutung.

Neutronen-Aktivierungsanalyse. *Über die Bestimmung von Tantal* in Substanzgemischen berichtet J. V. P. Long[1]. Tantal besitzt einen großen Wirkungsquerschnitt für den Einfang langsamer Neutronen. Seine Zerfallsstrahlung (Halbwertszeit = 120 Tage) hat eine durchdringende γ-Komponente. Die meisten der Begleitelemente, so Titan, Niob, Eisen, Zinn, Zirkon und Silicium haben dagegen kleinere Wirkungsschnitte und kurze Halbwertszeiten. Auf Grund dieser Eigenschaften hat man die Möglichkeit, Ta in Gegenwart dieser Elemente direkt durch Messung der inducierten Ta-Radioaktivität zu bestimmen. Der Verfasser bestrahlt die Oxyde der betreffenden Elemente und auch Proben ihrer Mischungen eine Woche im Harwell-Pile (bei einem Neutronenfluß von 10^{11} Neutronen cm^2/sec). Er findet gute Proportionalität zwischen der inducierten Ta-Aktivität und dem Ta-Gehalt der Proben. Es wird die, durch 5 mm Pb gefilterte γ-Strahlung mittels Cu-γ-Zählrohr gemessen, nachdem die kurzlebigen Radioisotope zerfallen sind. Die Methode wird als geeignet befunden, um Tantalgehalte von 0,2% an aufwärts zu bestimmen. Die Genauigkeit der Messungen dürfte $\pm$ 3% für Tantalgehalte über 1% betragen.

W. Herr.

Der Nachweis von Arsen in Haaren ist ohne Zerstörung der Haarsubstanz nach H. Griffon und J. Barbaud[2] möglich, indem ihm künstlich Radioaktivität mittels thermischer Neutronen verliehen wird[3]. Die Analyse der dann vom Haar emittierten Strahlung gestattet nicht nur eine Identifizierung des Arsens auf Grund seiner Periode (26 Std 8 min), sondern auch die Feststellung seiner Lokalisierung über die gesamte Haarlänge. Bei einem durchschnittlichen monatlichen Längenwachstum von 15 mm läßt sich aus diesem Ergebnis der Zeitpunkt der Arsenvergiftung bestimmen. Infolge der Neutronenbestrahlung des Haares werden auch die anderen, schon vorhandenen Elemente radioaktiv, vor allem Na, S und As, die konstitutionelle Bestandteile sind. Die graphische Darstellung der Radioaktivität des normalen Haares (Ordinate: Impulse/Min. im Geiger-Zähler, Abscisse: Haarlänge in cm) führt, entsprechend der Einheitlichkeit der anorganischen Haarbestandteile, zu einer nahezu gerade verlaufenden Kurve, die zur Abscisse geneigt ist. Von der Norm abweichender Arsengehalt des Haares macht sich in der Kurve durch größere Abweichungen von der Normalkurve bemerkbar. Die Größe dieser Abweichungen in Abhängigkeit von der Haarlänge entspricht stets der in diesen Haarabschnitten chemisch ermittelten Arsen-Mengen. Zur Ausführung der Messung wird ein Haarbüschel unmittelbar an der Kopfhaut abgeschnitten, das etwa 2 bis 3 mm stark ist und so ausgerichtet, daß die Haarwurzeln möglichst genau in einer Ebene senkrecht zur Strähnenachse liegen. Bei diesen Vorbereitungen ist Berührung mit den Fingern zu vermeiden. Man reinigt hierauf mit Aceton, Alkohol, Wasser und erneut mit Aceton und trocknet. Die Strähne wird mit weißem Nähfaden alle Zentimeter gebunden. Dann setzt man sie 8 Tage lang dem Beschuß gerichteter Neutronen in einem Atombrenner aus. Die Messungen an der Strähne erfolgen mit Hilfe einer graduierten Transportvorrichtung, die millimeterweise Verschiebung vor einem Spalt gestattet, der 2 mm breit ist und den Zutritt der emittierten Strahlung zum Geiger-Zähler gestattet. Die ganze Anordnung ist durch eine Bleikammer von 50 mm Wandstärke isoliert, um zu verhindern, daß auch die übrigen Teile der Haarsträhne den Zähler beeinflussen. H. Freytag.

---

[1] Analyst. (Lond.) **76**, 644 (1951). Chemical Research Laboratory, Teddington, Middlesex.

[2] Ann. pharmac. franç. **9**, 545 (1951).

[3] Griffon, H., und J. Barbaud, C. r. Acad. Sci. **232**, 1455 (1951).

Ein Verfahren zur Bestimmung von Beryllium durch (γ, n)-Kernreaktion entwickelten A. M. Gaudin und J. H. Pannell[1]. Die Be-Analyse durch chemische oder spektroskopische Methoden ist im allgemeinen in Mineralien von geringem Be-Gehalt schwierig. Die beschriebene Methode verwendet die besondere Kerneigenschaft des ^{9}Be, welches in hohem Maß durch γ-Strahlung zur Aussendung von Neutronen angeregt werden kann, zur analytischen Bestimmung des Beryllium-Elements. Die durch Kernreaktion erzeugten und in Paraffin verlangsamten Neutronen werden in einem Neutronenzählrohr registriert (Bortrifluorid-Füllung). Die Empfindlichkeit der Methode ist hoch genug, so daß sie auf alle Be-enthaltenden Materialien angewendet werden kann, und zwar ohne daß die Probe zerstört oder besonders hergerichtet werden muß.

Mit einer ^{124}Sb-γ-Strahlenquelle von etwa 1 Curie Stärke wird die Untersuchung durchgeführt. Bei reproduzierbarer Probengeometrie ist die induzierte Radioaktivität ein Maß für die Be-Konzentration. Cadmium und vor allem Bor als Begleitelement von Be stören die Analyse zufolge ihres hohen Neutroneneinfangquerschnittes. Bei größter Empfindlichkeit der Anordnung können an größeren Proben noch 1—2 Teile je Million an Be nachgewiesen werden.

Die Autoren untersuchen an Hand von Eichkurven den Einfluß von geringem Bor-Gehalt. 1% Bor reduziert das Ergebnis auf etwa 10%. Die γ-Strahlenquelle ist transportabel. Die Methode ist einfach und schnell durchführbar und erlaubt eine zerstörungsfreie Analyse. Die Verwendung von ^{124}Sb als Strahlungsquelle wird der von Ra vorgezogen, da beim ^{124}Sb keine (α, n)-Neutronen vorhanden sind. Auch mit anderen γ-Strahlenquellen, wie van de Graaff und Hochspannungsgenerator können die Untersuchungen durchgeführt werden. W. Herr.

Polarographie. *Eine Mikrozelle für polarographische Analysen unter Wasserstoffatmosphäre* haben T. und L. Meites[2] für Flüssigkeitsmengen bis hinab zu 0,1 ml neu entworfen. Die Zelle ist mit einem Durchlüftungsanschlußrohr versehen, durch welches die Lösung über eine Glasfritte von 3 mm Durchmesser in 4 min bereits so zuverlässig durchlüftet werden kann, daß sie keinen Sauerstoff mehr enthält. Der Wasserstoff kann mittels entsprechendem Hahn auch zur Aufrechterhaltung der Wasserstoffatmosphäre über der Meßlösung umgeleitet werden. Auch eine Kalomelelektrode ist über eine Glasfritte dauernd mit dem Meßraum verbunden. Der Boden des nur 3 mm weiten Meßraums ist nach Art kommunizierender Röhren mit einem Hg-Vorrat verbunden, der als Anode benutzt werden kann, und bei sehr geringen Flüssigkeitsmengen gleichzeitig dazu dient, die Lösung von den Glasfritten abzudrängen, so daß minimal 0,1 ml Lösung noch polarographiert werden können, falls nicht gegen die Kalomelelektrode gemessen werden soll. K. Cruse.

Die polarographische Bestimmung von Kupfer und Zink nebeneinander im Boden und in Pflanzen gelingt nach R. G. Menzel und M. L. Jackson[3] in gelatinehaltiger ammoniakalischer Na_2SO_3-Lösung als Grundelektrolyt. Störende Metalle werden vor der Polarographie mit Dithizon abgetrennt. Die Trennung von Kobalt, dessen polarographische Welle sich mit der des Zinks deckt, gelingt mit Dithizon nicht, Co kommt aber in den in Betracht kommenden Materialien nur in so kleiner Menge vor, daß eine Beeinträchtigung der Zinkbestimmung nicht zu befürchten ist. Man kann noch 3 μg Cu und Zn auf 2—6% genau bestimmen. — Von Pflanzenmaterial verascht man 2 g durch Erhitzen mit 10 ml konz. Salpetersäure auf 100 °C und darauf

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1261 (1951). Massachusetts Inst. of Technology, Cambridge, Mass.

[2] Analytic. Chemistry **23**, 1893 (1951). Sterling Chemistry Laborat., Yale University, New Haven, Conn.

[3] Analytic. Chemistry **23**, 1861 (1951). University of Wisconsin, Madison, Wis.

folgendes stärkeres Erhitzen mit 10 ml eines Säuregemisches von 10 ml konz. Salpetersäure, 1 ml konz. Schwefelsäure und 4 ml 60%iger Perchlorsäure bis zum Auftreten von SO_3-Nebeln. Der Rückstand ist dann fast restlos in 10 ml dest. Wasser löslich. Von Bodenproben raucht man 1 g mit Flußsäure-Schwefelsäure ab und behandelt den Rückstand zur Zerstörung der organischen Substanz mit dem vorstehend angegebenen Säurengemisch.

Nach dem Aufschluß, der etwa 5 Std dauert, werden unter Verwendung von 4 m Ammoniumcitratlösung als Puffer Kupfer und Zink unter Zugabe von 0,1 g Dithizon mit Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt. Der p_H-Wert soll dabei auf 9—10 gehalten werden. Nach Eindampfen des Extraktes bis zur Trockne wird der Rückstand mit 2 ml obiger Aufschlußmischung bei 300° C oxydiert (Dauer: 2 Std). Die polarographische Bestimmung erfolgt nun in 5 ml basischer Elektrolytlösung, der 1 Tropfen 1%ige Gelantinelösung beigemischt ist. Die Elektrolytlösung wird täglich frisch hergestellt durch Lösen von 2,1 g Na_2SO_3 in 66 ml 0,01 n Ammoniaklösung. Nach 1stündigem Rühren, um Kupfer und Zink in der Elektrolytlösung zu lösen, wird zunächst zwischen — 0,2 und — 0,8 Volt polarographiert (die Kupferstufe liegt bei — 0,5 Volt); hierauf setzt man die Galvanometerempfindlichkeit herab und polarographiert weiter zwischen — 0,8 und — 1,5 Volt (die Zinkstufe liegt bei — 1,23 Volt). Die Stufen werden gemessen und mit Standardproben verglichen. Die Tropfgeschwindigkeit beträgt 1 Tropfen Quecksilber in 4 sec bei 0 Volt in der Grundlösung und 25° C. Die Werte für $m^{2/3} t^{1/6}$ sind für Cu 1,81, für Zn 1,76 $mg^{2/3} sec^{-1/2}$.

W. Grütz.

Der Aluminium-, Zink- und Zinn-Gehalt in Wasser kann nach H. W. Hodgson und J. H. Glover[1] polarographisch bestimmt werden, wenn vor allem für die Al-Analyse beachtet wird, daß bei einem p_H-Wert polarographiert wird, der kurz unterhalb 4,76 liegt, dem Fällungs-p_H-Wert für Aluminiumhydroxyd, wenn ferner 0,05 n Bariumchloridlösung als Grundlösung verwendet wird und Zinn als Zinntetrachlorid durch Eindunsten entfernt bzw. gesondert bestimmt wird.

Man verdampft 50 ml des Probewassers, das bis zu 50 Teile Al oder Zn je Million enthalten kann, mit 3 Tropfen Brom und 1 ml konz. Salzsäure zur Trockne, und wiederholt die Verflüchtigung des Zinns mit 1 ml Salzsäure, 5 ml Wasser und 1 Tropfen Brom noch zweimal. Der Rückstand wird schließlich mit 1 ml konz. Salzsäure und 5 ml Wasser eben zur Trockne abgedampft und dann mit 10 ml Wasser sowie einem Tropfen Spezialindicator (B.D.H. „4,5") aufgenommen und mit 0,1 n Bariumhydroxydlösung auf p_H 4,5 eingestellt. In der Endlösung soll die Bariumkonzentration zwischen 0,02 und 0,05 molar liegen, was eventuell durch neue Zugabe von Salzsäure und Base erreicht wird. Zur endgültigen Einstellung des p_H-Wertes muß die Lösung nach Auffüllen auf 20 ml 1 Std sich selbst überlassen bleiben und der p_H-Wert gegebenenfalls mit 0,01 n Salzsäure nachkorrigiert werden. Mit Stickstoff wird sodann belüftet (15 min). Das Polarogramm ($m = 2{,}29$ mg Hg/sec und $t = 2{,}98$ sec, so daß $m^{2/3}t^{1/6} = 2{,}19$ $mg^{2/3} sec^{-1/2}$) zeigt zwischen — 0,8 und — 2,0 V zwei Stufen, bei — 1,1 V die Zn- und bei — 1,63 V die Al-Stufe. Die Höhe wird mit Eichaufnahmen verglichen. Als untere Grenze ist 0,02 mg Al je 100 ml angegeben.

Zinn wird vierwertig nach E. M. Godar und O. R. Alexander[2] in Ammoniumchlorid-Grundlösung nach Fällen auf Aluminiumhydroxyd polarographiert: 25 ml Wasser mit bis zu 50 Teilen Zinn je Million T. Wasser werden mit 5 ml Aluminiumchloridlösung (mit 1 g Al je Liter) versetzt, mit Ammoniak (d = 0,880) und Methylrot eben ammoniakalisch gemacht und filtriert. Mit 5 ml 50%iger Salzsäure wird der Niederschlag wieder gelöst, das Filter wird mit 5 ml 30%iger Ammoniumchloridlösung

[1] Analyst (Lond.) **76**, 706 (1951). Res. Dept., British Oxygen Co. Ltd., London, S.W. 19.

[2] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 681 (1946).

gewaschen, die vereinigten Filtrate werden nach Zugabe von 1 Tropfen Kresolrot-Indicator mit Ammoniumchloridlösung auf 10 ml aufgefüllt, es wird mit Stickstoff 15 min belüftet und schließlich zwischen 0 und — 0,9 V polarographiert.

Die Aluminium-Analyse wird durch 5 mg Fe (oder Pb) in 100 ml nicht gestört, wenn nicht mehr als 5 mg Al in 100 ml zugegen sind. Ist Blei anwesend, welches sich der Zinnstufe überlagert, so wird die Zinnlösung nach Zusatz von Ammoniumcitrat ein zweites Mal polarographiert: es tritt dann die reine Bleistufe auf.

Nickel und Zink können *in Kupferlegierungen* nach W. E. Allsopp und T. E. Arthur[1] schnell polarographisch bestimmt werden, wenn die durch Elektrolyse von Cu und Pb befreite Lösung, die allerdings kein Fluor enthalten darf, analysiert wird.

1 g der Probe wird in 12 ml konz. Salpetersäure gelöst und zur Trockne eingedampft. Mit 12,5 ml konz. Salpetersäure wird in der Hitze gelöst, mit 100 ml Wasser verdünnt und heiß filtriert (SnO_2: Waschen mit 2%iger Salpetersäure). Nach Zugabe von einem Tropfen 0,1 n Salzsäure wird das Filtrat mit Wasser auf 150 ml aufgefüllt und in üblicher Weise mit rotierender Platinanode 15 min bei 1,5 Amp., anschließend mit 2,5 Amp. elektrolysiert. Die Cu- und Pb-freie Lösung wird auf 250 ml aufgefüllt. 50 ml dieser Lösung werden mit 4 ml 0,5%iger Gelatinelösung und 10 ml konz. Ammoniaklösung versetzt, mit Wasser zu 100 ml ergänzt und dann zwischen 0 und — 2,0 Volt polarographiert, nicht ohne zuvor mit durch Vanadin(II)-sulfat gereinigtem Stickstoff belüftet zu haben. Die Ni- bzw. Zn-Stufe liegt bei - - 1,15 bzw. — 1,38 Volt.

Die Gesamtanalyse auf Cu, Pb, Sn, Ni und Zn ist in 3 Std ausführbar. Der Fehler der polarographischen Bestimmung liegt zwischen 1 und 2%.

A. D. Horton und P. F. Thomason[2] haben ein neues Verfahren zur *indirekten polarographischen Mikrobestimmung von Sulfat* ausgearbeitet, bei dem die Untersuchungsprobe auch wasserunlöslich sein kann: Sulfat wird zu Schwefelwasserstoff reduziert, das als Cadmiumsulfid gefällt und zur polarographischen Bestimmung in Salzsäure gelöst wird. Im einzelnen wird folgende Vorschrift gegeben:

Enthält die Probe Salpetersäure, so werden zunächst 2 ml mit 2 ml 90%iger Ameisensäure auf etwa 0,5 ml abgedampft. Dann wird die Probe, die 15—150 μg Sulfat enthalten kann, mit 20 ml Reduzierlösung versetzt, die durch Kochen von 160 ml 47%iger Jodwasserstoffsäure mit 160 ml 13 m Salzsäure und 50 ml 30%iger unterphosphoriger Säure während 20 min hergestellt ist. Es wird solange erhitzt, bis die Schwefelwasserstoffbildung aufhört; H_2S wird in 10 ml vorgelegter Lösung aufgefangen, die 1 g Cadmiumchlorid, 300 ml 28%ige Ammoniumhydroxydlösung und 1 Mol Ammoniumchlorid im Liter enthält. Mit Stickstoff wird unter stetem Erwärmen sämtliches H_2S in die Vorlage übergetrieben. Die Vorlage ist derart konstruiert, daß der Boden aus einer Glasfritte besteht, die so dicht ist, daß bei gewöhnlichem Druck keine Lösung durchläuft, daß aber mit Vakuum der gebildete Cd-Niederschlag direkt abgenutscht werden kann. Mit 10 ml einer 1,4%igen Ammoniumhydroxydlösung wird dann nachgewaschen. Der Niederschlag wird mit 500 μl 2 m Salzsäure gelöst und die Lösung direkt in das Polarographiergefäß abgenutscht, welches für 4 ml geeicht ist. Mit 1 m KCl-Lösung wird nachgespült und aufgefüllt. In üblicher Weise wird dann polarographiert und auf SO_4 umgerechnet. Der Fehler beträgt im Durchschnitt $\pm$ 5%.

---

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1883 (1951). Fenn College, Cleveland, Ohio.

[2] Analytic, Chemistry **23**, 1859 (1951). Analyt. Chem. Div., Oak Ridge Nation, Lab., Oak Ridge, Tenn.

Für die polarographische Bestimmung von Jod in Wasser, Erde und in Pflanzenmaterial haben P. R. Godfrey, H. E. Parker und F. W. Quackenbush[1] ein Verfahren ausgearbeitet, mit dem Analysen auch in kleinen Materialmengen ausgeführt werden können.

Material mit großem Gehalt an organischer Substanz wird mit Sauerstoff verbrannt. Die Verbrennungsgase werden in Chromsäure-Schwefelsäure-Gemisch aufgefangen. Ist der Gehalt an organischer Substanz gering, so wird direkt mit dem Säuregemisch zu Jod oxydiert. Durch Destillation wird sodann das Jod in Kaliumcarbonatlösung übergeführt, in der es mit Ozon zu Jodat oxydiert wird, dessen Analyse polarographisch erfolgt.

Zur Jodbestimmung in Wasser werden etwa 500 ml der Probe mit 5 ml 10 m Chromsäurelösung und 50 ml konz. Schwefelsäure so lange eingeengt, bis die Lösung eine Temperatur von 220°C erreicht hat, und 5 min bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf 100°C wird unter kräftigem Rühren mit 75 ml Wasser versetzt. Die Lösung wird dann mit 4 ml 5 m phosphoriger Säure destilliert, bis 5 ml 0,015 m Kaliumcarbonatlösung als Vorlage auf ein Volumen von 50 ml angewachsen sind. Durch 10 min langes Einleiten von Ozon in die Vorlage (75 ml Sauerstoff je Minute gehen durch den Ozongenerator bei 0,105 KVA und 5000 V) wird zu Jodat oxydiert, dann auf dem Dampfbad zur Trocken eingedampft. Der Rückstand wird unter Stickstoff mit 0,5 ml Sulfitlösung versetzt, die 1,25 g Natriumsulfit und 2,5 mg Gelatine in 25 ml enthält, und nach 4 min in das Polarographiergefäß übergeführt, das für die Aufnahme so kleiner Mengen besonders konstruiert ist. Bei einer Tropfzeit von 2 sec (m = 2,35) wird zwischen — 0,6 und — 1,2 Volt polarographiert. Die Jodatstufe liegt bei — 0,98 Volt[2].

Nach diesem Verfahren gelingt die Analyse von 2—40 μg Jod mit 5% Fehler. 0,5 μg Jod werden mit einem Fehler von $\pm$ 10% erfaßt.

Nach A. P. Mathers, J. E. Beck und R. L. Schoeneman[3] lassen sich *geringe Tartratmengen im Wein* polarographisch zuverlässig bestimmen, wenn in Anlehnung an die polarographische Bestimmung von Antimon als Tartrat die Antimonyltartratbildung zur Analyse auf Weinsäure herangezogen wird.

10 ml der Weinprobe, bei sehr sauren Weinen nur 5 ml, werden mit 25 ml Wasser verdünnt und mit 5 ml einer Wismutnitratlösung versetzt, die 20 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O$ und 10 ml konz. Salpetersäure in 250 ml enthält. Die Fällung wird abzentrifugiert, mit 20 ml Wasser und 2 ml Wismutnitratlösung aufgeschlämmt, 15 min im siedenden Wasserbad erwärmt und wieder abzentrifugiert. Die Behandlung wird ein drittes Mal wiederholt mit 20 ml Wasser und 1 ml Wismutnitratlösung. Dann wird der Niederschlag in 0,5 ml konz. Salzsäure gelöst, die Lösung mit 2 ml Antimonchloridlösung (3 g in 100 ml wasserfreiem Äthylalkohol) und 10 ml Wasser versetzt und schließlich mit 10%iger Natronlauge und Methylrot als Indicator auf $p_H = 4{,}5$ eingestellt. Nach Zugabe von 5 ml Pufferlösung (17 g Natriumformiat, 5 g Glycin mit Ameisensäure und Wasser auf 500 ml gelöst, so daß der p_H-Wert 3,4 beträgt) wird 15 min im siedenden Wasserbad erwärmt, und durch Zentrifugieren ein klares Filtrat gewonnen. Der Niederschlag wird ein zweites Mal in gleicher Weise behandelt. Beide Filtrate werden vereinigt und nach Zugabe von 2 ml 0,3%iger Gelatinelösung mit Wasser auf 60 ml aufgefüllt. Diese Lösung wird zwischen 0 und — 1,5 Volt polarographiert[4] und die Stufe bei — 0,95 Volt durch Vergleich mit Standardproben

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1850 (1951). Purdue Univ., Agricult. Exp. Station, Lafayette, Ind.

[2] Unter genau gleichen Bedingungen zeigt Thallium eine Stufe bei — 0,32 Volt.

[3] Analytic. Chemistry **23**, 1767 (1951). Alcohol Tax Unit Labor., Washington, D.C.

[4] Alle 2,5 sec 1 Tropfen Hg bei 25° und 0 Volt in der Grundlösung.

gemessen, welche durch Zusatz von 25—250 mg Weinsäure je 100 ml tartratfreiem Wein hergestellt sind.

Unter diesen Bedingungen stören weder Citrat noch Isocitrat oder Malat. Glycin kann durch Anilin, Glutaminsäure oder m-Phenylendiamin ersetzt werden. Antimon hat anderen komplexbildenden Metallen gegenüber den Vorzug, daß ein Überschuß hydrolytisch gefällt und leicht abgetrennt werden kann. Die Fällung der Weinsäure mit Wismut ist besonders günstig, da sich nur 0,1 mg des Niederschlags je 100 ml lösen. Die Erfassung des Tartratgehaltes gelingt nicht 100%ig. Der Fehler liegt bei etwa 10%. K. Cruse.

Die polarographische Bestimmung aromatischer Aldehyde und Ketone, wie Acetophenon, Benzophenon, Benzaldehyd, p-Dimethylbenzaldehyd und Zimtaldehyd erfolgt nach J. A. Koršunov, Z. B. Kuznecova, L. N. Sazanova und A. S. Kirillova[1] in 0,1—1,0 n Salzsäure. Die angeführten Verbindungen geben bei diesen Bedingungen die gleichen Diffusionsströme bei denselben Potentialen wie in Puffergemischen. Die zu untersuchende Substanz wird in so viel Alkohol gelöst, daß die Konzentration 1—10 m Mol/l beträgt. Man bringt 2—4 ml alkoholische Lösung in einen Elektrolyseur, welcher 5—10 ml 0,5—1,0 n Salzsäure enthält, mischt gut durch und polarographiert. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt an Hand einer Eichkurve. Wenn die Konzentration der zu untersuchenden Substanz kleiner ist als 1 m Mol/l, so arbeitet man in H_2-Atmosphäre. A. Trofimov.

Über polarimetrische Titrationen mit $K_3Fe(CN)_6$-Lösung berichten R. Kalvoda und J. Zýka[2]. Die Titrationen erfolgten unter Verwendung der tropfenden Quecksilber-Elektrode als Kathode und der gesättigten Kalomelelektrode als Anode, die an den Polarographen angeschlossen wurden. 0,01 n Lösungen der Metallsalze wurden in 50 ml Lösung titriert, die 1 n an KNO_3 war und 0,5 ml 0,5%ige Tyloselösung enthielt. Die Lösung wurde vor der Titration und nach jedem Zusatz von Maßflüssigkeit mit Stickstoff belüftet. Als Maßflüssigkeit diente jodometrisch eingestellte 0,1 n $K_3Fe(CN)_6$-Lösung. *Silber, Kupfer, Kobalt, Nickel und Zink* bilden unlösliche normale Cyanoferrate von der Zusammensetzung $Ag_3Fe(CN)_6$ bzw. $Me_3[Fe(CN)_6]_2$. Die Lösungen können bei den ersten vier Metallen 1% freie Salpetersäure, bei Zn 1% freie Schwefelsäure enthalten. In 0,001 n Lösungen der Metallsalze titriert man in 0,1 n KNO_3-Lösung, die außerdem 30—50% Äthanol enthält. Die angelegten Spannungen sind bei der Titration von Ag^+ — 0,3 V, Cu^{++} — 0,34 V, Co^{++} — 1,5 V, Ni^{++} — 1,5 V, Zn^{++} — 1,2 V. — *Cadmium* gibt je nach den Titrationsbedingungen Niederschläge wechselnder Zusammensetzung. Bei der Titration von 0,01 n $Cd(NO_3)_2$-Lösung in 0,5 n KNO_3, 30% Äthanol und 0,5 ml 0,5%ige Tylose-Lösung oder bei der Titration von 0,001 n $Cd(NO_3)_2$-Lösung (0,1 n KNO_3, 50% Äthanol, Tylose wie oben) (angelegte Spannung — 0,8 bis — 0,9 V) entsprechen 3 Mole $Cd(NO_3)_2$ 5 Molen $K_3Fe(CN)_6$. — Hg^{++}, Bi^{+++}, Mn^{++} lassen sich nicht titrieren. Pb, Tl, Al, Mg, Ca, Sr, Ba geben keine Fällungen mit $K_3Fe(CN)_2$-Lösung, deshalb können z. B. Ag, Cu, Cd, Zn neben Blei bestimmt werden und Zn kann neben den anderen genannten Metallen bestimmt werden. Bei allen Titrationen entsprechen die Resultate in bezug auf Genauigkeit den üblichen polarimetrischen Bestimmungen. A. Kurtenacker.

Papierchromatographie. *Zwei Verbesserungen der Versuchstechnik bei chromatographischen Analysen* sind von D. M. Tennent, J. B. Whitla und K. Florey[3] angegeben worden. So wird die Entwicklung von Chromatogrammen auf 250 cm

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 144 (1950) [Russisch].

[2] Chem. Listy **45**, 462 (1951) [Tschechisch]. Inst. f. pharmaz. Chem. Univ. Prag.

[3] Analytic. Chemistry **23**, 1748 (1951). Merck Inst. f. Therapeut. Res. a. Res. Lab., Merck & Co, Inc., Rahway N. J.

langen und 1,25 cm breiten Papierstreifen in Glasröhren gleicher innerer Weite ausgeführt: Wird ein Papierstreifen durch das Glasrohr hindurchgezogen, auf ein herausragendes zugespitztes Ende die Substanz in üblicher Weise aufgebracht, der Streifen vom anderen Ende ins Rohr hineingezogen und dort mit einem Stopfen befestigt, so kann der Streifen mit dem offenen Rohrende bequem in den Entwickler getaucht und ohne weitere Hilfsmaßnahmen nach dem Ansteigeverfahren chromatographiert werden, da sich der Sättigungsdampfdruck im Rohr schnell von selbst einstellt[1]. Bei Bedarf können auch mehrere entsprechend dünnere Streifen zusammen nebeneinander aufgehängt, bzw. mehrere Rohre in dem gleichen Entwickler benutzt werden.

Zwecks Analyse gefärbter Zonen wird ein Adapter beschrieben, durch den der getrocknete Papierstreifen ähnlich einem Film in einer Kamera an einem kleinen Fenster vorbeigeführt werden kann, und der passend zum BECKMAN-Spektrometer konstruiert ist, so daß die Absorption in Abhängigkeit von der Lage der Zone, d. h. vom R_f-Wert sehr einfach ermittelt werden kann. Man erhält die bekannten Maxima, die auch eine halbquantitative Bestimmung gestatten, sofern die Fläche der Kurventeile ausgemessen wird. Wertet man Kurven der gleichen Substanzen auf verschiedenen Streifen aus, so lassen sich z. B. Gemische von *Uracil*, *Adenin* und *Thymin* oder von *Corticosteron* und *11-Desoxycorticosteron* auf $\pm$ 25% analysieren. Innerhalb eines Streifens kann das Substanzverhältnis auf $\pm$ 5% genau ermittelt werden.

Zur Anfertigung von Übersichtschromatogrammen haben G. ZIMMERMANN und K. NEHRING[2] eine interessante Methode vorgeschlagen: In Abänderung des RUTTERschen Zungenverfahrens[3] lassen sich Papierchromatogramme sehr einfach herstellen, wenn man in einem Exsiccator durch den Deckeltubus mittels einer Capillare 10 bis 12 Tropfen Entwickler je Minute auf das Zentrum eines Rundfilters tropfen läßt, in welchem zuvor Substanz aufgebracht war. Es entstehen dann „Ringchromatogramme" elliptischer Form, was auf eine Abhängigkeit der R_f-Werte von der Faserrichtung zurückgeführt wird. Mit Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) werden in 4 bis 5 Std Ringchromatogramme von 32 cm, in 2 Std solche von 20 cm Durchmesser erhalten, die photometrisch quantitativ ausgewertet werden (Umrechnen auf die Gesamtfläche). Ringchromatogramme eignen sich vor allem für die quantitative Trennung von *Aminosäuren* sehr ähnlicher R_f-Werte, da die Ringe nur sehr geringe eigene Ausdehnung aufweisen. K. CRUSE.

O. LÜDERITZ und O. WESTPHAL[4] beschreiben *eine Verbesserung* der von L. RUTTER[5] eingeführten *Rundfilterchromatographie*. Hierbei werden die Proben nicht im Mittelpunkt, sondern auf einem Kreis nahe um das Zentrum des Filters aufgetragen. Jede Probe breitet sich dann in einem bestimmten Sektor aus. Dadurch wird es möglich, mehrere Substanzen gleichzeitig auf einem Rundfilter zu chromatographieren.

---

[1] Ein ähnliches Verfahren haben L. B. ROCKLAND und M. S. DUNN, [Science **109**, 539 (1949); vgl. diese Z. **135**, 59 (1952)] angegeben.

[2] Angew. Chem. **63**, 556 (1951). Inst. f. Agrikulturchemie und Bodenkunde, Univ. Rostock.

[3] RUTTER, L., Nature (Lond.) **161**, 435 (1948); vgl. diese Z. **135**, 53 (1952).

[4] Z. Naturforsch. **7b**, 136 (1952). Forschungsinst. d. Dr. A. Wander G. m. b. H., Säckingen, Baden.

[5] RUTTER L., Nature (Lond.) **161**, 239 (1948); vgl. diese Z. **135**, 53 (1952).

H. D. Fowler[1] untersuchte die *quantitative Auswertung von Papierchromatogrammen* und fand, abweichend von Fisher u. Mitarb.[2] eine lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus der Substanzmenge und dem Logarithmus der Fleckenlänge. Im übrigen hängt die Fleckenlänge noch von folgenden Faktoren ab: Sie vermindert sich mit steigender Temperatur, sie wächst mit zunehmender Laufzeit und zunehmender Einstellzeit (d. i. der Zeit vom Verschließen des Chromatographiergefäßes bis zur Zugabe des Lösungsmittels).

V. Erspamer und G. Boretti[3] berichten über den *papierchromatographischen Nachweis von Aminen* (*Enteramin, Octopamin, Tyramin, Histamin* u. a.) in *tierischen Gewebsextrakten*. Als bestes Lösungsmittel erwies sich Butanol (n- oder iso-) gesättigt mit n-HCl; bei der zweidimensionalen Chromatographie entwickelt man erst mit diesem Gemisch und anschließend mit Amylalkohol-Pyridin-Wasser (2:2:1). Zum Besprühen der Chromatogramme können u. a. folgende Reagenzien verwendet werden. 1. Diazoniumsalz des p-Nitroanilins (20 Vol. einer kalt gesättigten Lösung von p-Nitroanilin in 0,05 n-HCl + 1 Vol. 1%ige $NaNO_2$-Lösung; eisgekühlt zu verwenden). Reaktion: gelbrote Flecken; beim Räuchern des Papiers mit Ammoniak Farbänderungen. 2. Diazoniumsalz der Sulfanilsäure (10 Vol. 0,2%ige Sulfanilsäurelösung in 0,05 n-HCl + 1 Vol. 1%ige $NaNO_2$-Lösung). 3. 1%ige α-Nitroso-β-Naphthollösung in Alkohol. Nach dem Besprühen und Trocknen wird mit 15%iger HNO_3 besprüht und das feuchte Papier sofort auf eine Glasplatte gelegt, die zuvor auf 150° C erhitzt worden ist. Beim Trocknen des Papiers erscheinen rote oder violette Flecke. 4. 2—5%ige ammoniakal. $AgNO_3$-Lösung (nur bei HCl-freien Lösungsmitteln). Reaktion: sofort braune oder schwarzbraune Flecke. Weitere Reaktionen mögen im Original nachgelesen werden.

Zur quantitativen Bestimmung von Aminosäuren auf Papierchromatogrammen empfehlen A. R. Patton und P. Chism[4], direkt die maximale Lichtabsorption der Flecke zu messen, die durch Ninhydrin hervorgerufen werden. Für diesen Zweck hat sich eine 0,2%ige Ninhydrinlösung in Äthanol besser bewährt als die übliche Butanollösung. Die Chromatogramme werden nach dem Besprühen mit diesem Reagens mindestens 18 Std im Dunkeln bei Zimmertemperatur getrocknet und dann in Längsstreifen zerschnitten. Mittels einer Führungsschiene (Abbildung im Original) wird die Lichtabsorption der Flecken in Längsrichtung gemessen („Welch Densichron", Grünfilter) und die maximale Absorption festgestellt. Die quantitative Auswertung erfolgt durch Eichkurven, die mit bekannten Aminosäuremengen aufgestellt werden.

Zur papierchromatographischen Trennung von Sulfonamiden verwendet R. Robinson[5] eines oder beide der folgenden Lösungsmittel: a) Saures Lösungsmittel: 50 ml n-Butanol werden mit 15 ml Eisessig und 60 ml H_2O geschüttelt und in der organischen Phase wird 0,5% p-Dimethylaminobenzaldehyd gelöst. b) Basisches Lösungsmittel: 40 ml n-Butanol werden mit 10 ml Ammoniak und 30 ml H_2O geschüttelt und in der organischen Phase wird 0,5% p-Dimethylaminobenzaldehyd gelöst.

---

[1] Nature (Lond.) **168**, 1123 (1951). Agronomy and Plant Physiology Section, Res. Division, Ministry of Agriculture, Wad Medani, Anglo-Egyptian Sudan.

[2] Fisher R. B., D. S. Parsons und G. A. Morrison, Nature (Lond.) **161**, 764 (1948).

[3] Arch. internat. Pharmacodynamie **88**, 296 (1951). Inst. f. Pharmacologie Universität Bari und Farmatalia A. G., Forschungs-Lab. Mailand.

[4] Analytic. Chemistry **23**, 1683 (1951). Colorado A & M College Agricult. Experim. Station, Fort Collins, Colo.

[5] Nature (Lond.) **168**, 512 (1951).

Arbeitsvorschrift: Die Sulfonamide werden in n Salzsäure gelöst und je 0,01 ml der Lösung (entspr. 5—15 μg Substanz) wird auf das Filtrierpapier (WHATMAN Nr. 1) aufgebracht. Die Startpunkte werden mit EHRLICHS Reagens (2% p-Dimethylaminobenzaldehyd in Salzsäure) besprüht und die Chromatogramme nach der aufsteigenden Methode entwickelt. Bei Verwendung des basischen Lösungsmittels muß das entwickelte Chromatogramm nochmals mit EHRLICHS Reagens besprüht werden.

Zur papierchromatographischen Trennung von *Alkoholen* haben TSUTOMU MOMOSE und ATSUSHI YAMADA[1] folgendes Verfahren ausgearbeitet: 0,1—1,0 mg des Alkohols werden in 0,1—0,2 ml wasserfreiem Pyridin gelöst und mit einem Überschuß von 3,6-Dinitrophthalsäure versetzt. Die Mischung wird 1 Std lang erwärmt: bei niederen Alkoholen auf 50° C, bei höheren und mehrwertigen Alkoholen auf 100° C. Dann zerstört man das überschüssige Reagens durch Zusatz von 1 Tropfen Wasser, versetzt mit 2—3 ml Äther und entfernt das Pyridin durch zweimaliges Ausschütteln mit 5%iger Salzsäure. Die Ätherlösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand in wenig Butanol gelöst. 1 Tropfen dieser Lösung wird auf übliche Weise chromatographiert; als Lösungsmittel dienen für niedere Alkohole n Butanol, gesättigt mit Essigsäure, für mehrwertige Alkohole n Butanol-Essigsäure-Wasser (8 : 1 : 2). Zur Sichtbarmachung der Chromatogramme besprüht man zunächst mit n Natronlauge und anschließend mit Acetessigester; es entstehen orangerote Flecken. 10 μg Methanol können auf diese Weise von der 100fachen Menge Äthanol getrennt werden.

Th. B. GAGE, C. D. DOUGLAS und S. H. WENDER[2] untersuchten das papierchromatographische Verhalten einer Reihe von *natürlichen Flavonderivaten* und teilen die mit 11 verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen R_f-Werte und zahlreiche Farb- und Fluorescenzreaktionen in Tabellen mit. H. SPERLICH.

J. A. SCHULDINER[3] hat die chromatographische Fluorescenzanalyse zur *Identifizierung von Petroleumprodukten* herangezogen und damit gleichzeitig die Ermittlung von Schiffen und Docks in Häfen ermöglicht, die für eine Verschmutzung durch Roh-, Schmier-, Heiz- oder Abfall-Öle verantwortlich gemacht werden müssen. Läßt man nämlich 1—3 Tropfen Öl aus einer Pipette, bei höher viscosen Ölen mit einem Glasstab, auf ein weißes Löschpapier tropfen und die Probe sich ausbreiten bis alles aufgesaugt ist[4], so entstehen Papierchromatogrammflecken, die unter einer Quarzlampe betrachtet oder photographiert für die Herkunft des Öls vorzüglich charakteristisch sind. Werden Probe und Vergleichsprobe genau gleichartig vorbereitet und untersucht, so gelingt eine einwandfreie Identifizierung, da z. B. Öle aus Arabien, Kuweit, Iran, Mexiko, Venezuela, Rumänien und Niederländisch-Indien hinreichend charakteristische, unterscheidbare Flecken liefern. Auch Halbraffinate sind auf diese Weise identifizierbar. Hochgereinigte wasserklare Öle hingegen weisen in der Regel keine Fluorescenz auf. K. CRUSE.

J. NAGHSKI, C. S. FEUSKE und J. F. COUCH[5] teilen ein Verfahren mit, das es erlaubt, *Quercetin von Rutin* abzutrennen und quantitativ zu bestimmen. Es beruht

[1] J. Pharmaceut. Soc. Japan **71**, 980 (1951) [Japanisch]; (nach der engl. Zusammenfassung referiert). Pharm. Inst., Mediz. Fakultät, Univers. Tokyo.

[2] Analytic. Chemistry **23**, 1582 (1951). Univ. of Oklahoma, Norman, Okla.

[3] Analytic. Chemistry **23**, 1676 (1951). 2603 Maryland Ave., Baltimore, Md.

[4] Hochviscose Öle werden nach dem Aufbringen auf 100—150° C erwärmt. Besonders hochviscose Öle werden in z. B. nichtfluorescierendem Petroleum gelöst, aufgebracht, und durch Wärmebehandlung vom Lösemittel befreit.

[5] J. Amer. Pharmaceut. Assoc., Scient. Ed. **40**, 613 (1951). Regional Res. Laboratory, Philadelphia 18, Pa.

darauf, daß auf Papierchromatogrammen, die mit Äthylacetat entwickelt werden, Rutin sehr langsam ($R_f = 0{,}05$), Quercetin dagegen schnell wandert ($R_f = 0{,}9$). Bei Verwendung kurzer Papierstreifen läuft Quercetin vollständig in ein darunterstehendes Gefäß ab und kann dann spektrophotometrisch in Anlehnung an die Methode von W. L. Porter und Mitarb.[1] bestimmt werden. Die Einzelheiten des Verfahrens mögen im Original nachgelesen werden. H. Sperlich.

Säulenchromatographie. *Fettlösliche Vitamine* lassen sich nach O. Isler[2] aus Naturstoffen durch Chromatographie an nach Brockmann standardisiertem Aluminiumoxyd rein nach folgenden Methoden gewinnen:

Werden 20 g eines *Vitamin A*-Konzentrats aus Fischleberölen mit einem Gehalt von 10^6 Int. Einh. je Gramm an 2 kg Aluminiumoxyd der Aktivität IV mit der Lösungsmittelreihe Petroläther, Benzol, Äther, Methanol entwickelt, so erzielt man folgende Trennung: Der 1. Liter Petroläther enthält 2 g Substanz, in erster Linie Kohlenwasserstoff, die nächsten 3 l 6,3 g Vitamin A-Ester; mit weiteren 2 l Benzol werden 7 g Nebenprodukte, dann mit 4 l Äther 4 g Vitamin A-Alkohol und mit etwa 2 l Methanol schließlich noch ein Rest von 1,6 g Nebenprodukten eluiert. Der Luft- und Säure-Empfindlichkeit wegen wird vorbegast und das Aluminiumoxyd neutralisiert. Die Identifizierung erfolgt mit Antimontrichlorid in Chloroform oder mit Tonsil (Blaufärbung) bzw. an der gelbgrünen Fluorescenz bei Bestrahlen mit UV-Licht (325 mμ) in Cyclohexan. Die Vitamin A-Fraktionen enthalten 86% der ursprünglichen Aktivität.

1 g 12%ige *Carotin*-Paste, aus Karotten und Palmöl hergestellt, wird an 200 g Aluminiumoxyd der Aktivität II mit 600 ml eines Gemischs von Benzol und Petroläther (1 : 1) chromatographiert. Aus dem Durchlauf erhält man 0,1 g α- und β-Carotin. Werden nun 200 mg dieses Gemischs an der 500fachen Menge Aluminiumoxyd adsorbiert, so läßt sich mit 600 ml Petroläther vorwiegend gelbes α-Carotin, anschließend mit 400 ml Benzol das rotgelbe β-Carotin eluieren (Ausbeute 150 mg krist. β-Carotin). Die Identifizierung erfolgt an der Farbzone oder an der Blaufärbung mit Antimontrichlorid in Chloroform bzw. durch Bestimmen der Absorption bei 465 mμ.

Reines *Vitamin* K_1 wird an Aluminiumoxyd zersetzt. Wird daher etwa 40%iges und an Aluminiumoxyd beständiges Dihydro-Vitamin K_1-Diacetat an der 100fachen Menge Aluminiumoxyd adsorbiert, mit Petroläther gewaschen und mit Benzol eluiert, so verläßt unmittelbar vor der Esterzone ein stark fluorescierendes Nebenprodukt die Säule, wodurch der Beginn des Austretens des Esters angezeigt wird. Einengen und Umkristallisieren der nachfolgenden Esterfraktion liefert die reine Verbindung vom Schmelzpunkt 59°. Die Identifizierung kann auch durch Messen der Absorption im UV-Licht erfolgen.

F. Reinartz, H. Lafos und W. Wetzel[3] haben über die *chromatographische Trennung von Hefesterinen* und deren quantitative Bestimmung berichtet. Chromatographiert man das im Unverseifbaren des Hefefettes enthaltene Steringemisch an einer Säule aus Aluminiumoxyd und Kieselgur im Gew.-Verhältnis 9 : 4 mit Trichloräthylen-Benzol (1 : 1), so entstehen zwei deutlich getrennte Zonen: eine Ergosterinzone, die nach Rosenheim und Page positiv reagiert und eine Nebensterinzone mit negativer Reaktion. Werden die Zonen getrennt, mit Alkohol eluiert

[1] Porter W. L., D. F. Dickel und J. F. Couch: Arch. Biochem. **21**, 273 (1949); vgl. diese Z. **134**, 457 (1951/52).

[2] Chimia **5**, 249 (1951). F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel.

[3] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 581, (1951). Inst. f. Organ. Chem. d. Techn. Hochschule Karlsruhe.

und mit Digitonin[1] gefällt, so gelingt jedoch nur eine quantitative Bestimmung der Nebensterine, die Analyse der Ergosterine ist durch unbekannte Stoffe (kein Gärfett, kein Squalen und auch nicht zwei am Anfang der Säule adsorbierte, gefärbte Verbindungen) gestört.

Die Analyse wird gleichzeitig an 3 Säulen (550—600 mm lang, 5,6 mm Durchmesser) ausgeführt, die sorgfältigst gepackt mit Trichloräthylen angefeuchtet werden. Die Sauggeschwindigkeit wird derart eingestellt, daß 1 Tropfen in 10 sec abtropft. 10 mg Unverseifbares werden in 5 ml Trichloräthylen aufgebracht und mit 50 ml Trichloräthylen-Benzol-Gemisch gewaschen. Eine Säule wird als Testsäule zerschnitten, die Lage der Zonen wird durch Bepinseln mit Reagens nach Liebermann und Burchard festgestellt. — Die gut reproduzierbar etwa 20 bis 25 cm auseinanderliegenden Zonen werden nach Zerschneiden der Säulen in kurze Stücke und Ausstoßen durch kurzes Aufkochen des Inhalts mit Alkohol eluiert, es wird filtriert, das Filtrat im Vakuum bei 30° auf eine Konzentration von etwa 1 mg Sterin je Milliliter eingeengt und mit Digitonin gefällt.

Die chromatographische Trennung und quantitative Bestimmung von *Fumarsäure*, *α-Ketoglutarsäure*, *Oxalessigsäure*, *Bernsteinsäure*, *Milchsäure*, *Brenztraubensäure*, *Malonsäure*, *cis-Aconitsäure*, *Isocitronensäure* und *Citronensäure* in *Geweben* (Gehirn, Leber, Milz, Muskeln) und *Blut* von Ratten gelingt nach C. E. Frohman, J. M. Orten und A. H. Smith[2] an Silicagel, das nach L. M. Marshall, J. M. Orten und A. H. Smith[3] standardisiert ist.

Werden 3 g Kieselgel mit 0,15 ml konz. Schwefelsäure und 1 ml Wasser versetzt, so entsteht eine Paste, die, in 5 ml-Portionen mit insgesamt 50 ml Chloroform unter starkem Rühren vermengt, einen Brei liefert, aus dem eine 75 cm lange Säule vom Durchmesser 8 mm gebaut werden kann. Wird sodann 1 ml einer Lösung, die 1—15 mg Säuren je 100 g Chloroform enthält, dem noch 4% tertiär. Amylalkohol zugesetzt sind, auf die Säule aufgebracht, so wird eine gute Trennung aller genannten Säuren erzielt, wenn zunächst mit 50 ml Chloroform, dann mit 50 ml Chloroform mit 4% tert. Amylalkohol, schließlich mit 50 ml 10% tert. amylalkoholhaltigem Chloroform und zuletzt mit einem 12%igen Gemisch gewaschen und das Eluat in 2 ml-Fraktionen abgenommen wird. Die Fraktionen werden nach Zugabe von 2 ml Wasser mit 0,05 n Natronlauge und Phenolphthalein als Indicator mit der Mikrobürette titriert.

Als Vorbereitung zur chromatographischen Trennung werden die Gewebe in Aceton homogenisiert. Die Lösung wird mit Salzsäure auf p_H 3,0 eingestellt und nach Stehen über Nacht bei 4° C filtriert. Ein aliquoter Teil wird auf 5 ml eingeengt und durch Filtrieren von Fett befreit. Durch Anblasen mit Luft wird nach Zusatz von Aceton zur Trockne gedunstet, mit 2 ml Chloroform, das 10% tert. Amylalkohol enthält, aufgenommen und nach 1 Std chromatographiert.

Die Ergebnisse sind für Oxalessigsäure ungenau, da eine vollständige Trennung von Bernsteinsäure nur bei geringen Oxalessigsäure-Gehalten gelingt. Ebenso stört die Racemform von Malonsäure die Analyse.

Die chromatographische Trennung, *N^{15}-haltiger Aminosäuren* an Stärke und an Polystyrolharz (Dowex 50) wurde von S. E. G. Åqvist[4] untersucht. Auf dem

[1] Nach F. Bilger, W. Halden und M. K. Zacherl: Mikrochem. **15**, 119 (1934); vgl. diese Z. **102**, 462 (1935).

[2] J. of Biol. Chem. **193**, 277 (1951). Dept. Physiol. Chem., Wayne Univ. Coll. Med., Detroit, Michigan.

[3] J. of Biol. Chem. **179**, 1127 (1949); vgl. diese Z. **130**, 469 (1949/50).

[4] Acta chim. scand. (Copenh.) **5**, 1031 (1951). Biochem. Dep. Karolinska Instutet, Stockholm.

Verfahren von Moore und Stein[1] aufbauend wird wiederum mit Salzsäure verschiedener Konzentration entwickelt bzw. eluiert. Der kürzlich beschriebene Ersatz von Salzsäure durch Pufferlösungen[2] ist nicht berücksichtigt. Trotzdem ist eine erheblich verbesserte Trennung bei Salzsäure erzielt worden, indem die zu analysierenden Proteinhydrolysate (Leberpräparate) vor Fraktionieren in der Dowex 50-Säule mittels Elektrodialyse nach E. Sperber[3] in 3 Fraktionen geteilt werden, die saure, neutrale und basische Aminosäuren getrennt enthalten. *Tyrosin* wird zuvor isoelektrisch gefällt. Aus der sauren Fraktion werden *Glutaminsäure* als Hydrochlorid und *Asparaginsäure* als Kupfersalz isoliert, basische und neutrale Fraktionen werden chromatographiert.

Zur Vorbereitung der Säulen (70 cm hoch, 8—10 cm ∅) wird feinkörniges (250—500 Maschensieb) Dowex 50 in der Säule 1 Woche mit insgesamt 10 Liter 4 n Salzsäure behandelt und dann in 1,5 n Salzsäure angequollen, so daß die Packung in der Säule fester wird. Die Vorbereitung ist beendet, wenn die Säure in unveränderter Konzentration abtropft. Unter leichtem Überdruck wird sodann das Aminosäuregemisch in 1,5 n Salzsäure aufgebracht und mit Salzsäure steigender Konzentration chromatographiert (175 ml Abfluß je Stunde). Stündlich abgenommene Fraktionen werden photometriert (Ninhydrinmethode).

Die Säulen reichen zur Trennung einer Menge neutraler Aminosäuren aus, die 1,4 g Stickstoff äquivalent ist (25—50 g Hydrolysat), d. h. es wird das 100 bis 300fache der Menge getrennt, die von Moore und Stein verwandt wurde. Allerdings werden *Serin* und *Threonin* sehr unvollkommen voneinander getrennt, auch *Glycin* und *Alanin*. *Methionin-*, *Isoleucin-* und *Leucin*-Fraktion überdecken sich ebenfalls. Ausgezeichnet dagegen gelingt die Isolierung von *Valin* und *Prolin* sowie vor allem die der basischen Aminosäuren *Lysin*, *Histidin* und *Arginin*.

Zur Identifizierung der Aminosäuren werden 0,2—0,3 ml der Fraktionen bei 80° zur Trockne gedampft, durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser von Säure befreit und schließlich mit Wasser auf ein Filter aufgebracht. Dann wird mit Collidin-Wasser (eventuell mit Diäthylaminzusatz), mit Phenol-Wasser oder Butylalkohol-Benzylalkohol-Wasser (1 : 1 : 0,25) das Papierchromatogramm entwickelt und mit Standard-Proben verglichen.

Zur Chromatographie an Kartoffelstärke wird diese 36 Std bei 55° mit 3—4 l Methanol je Kilogramm extrahiert und dann 24 Std getrocknet. Nach der Vorschrift von W. H. Stein und S. Moore[4] werden 8 bzw. 4 cm breite und 30 cm hohe Säulen hergestellt und zur Entfernung weiterer Verunreinigungen noch 36 Std mit 0,5 n Salzsäure und Propylalkohol im Verhältnis 1 : 1, dann noch 24 Std mit Elutionsmittel gewaschen.

Zur Hydrolyse des Proteins werden 250—300 mg 24 Std mit konz. Salzsäure und 50%iger Ameisensäure im Verhältnis 1 : 1 am Rückfluß gekocht, im Vakuum eingedampft und auf 10 ml aufgefüllt. Ungelöste Anteile werden abzentrifugiert, 9 ml der Lösung mit 1 ml 1 n Salzsäure, 20 ml Propyl- und 10 ml Butylalkohol versetzt und auf die Säule aufgebracht. Unter 70—100 mm Hg-Überdruck wird mit einem Gemisch Butylalkohol - Propylalkohol - 0,1 n Salzsäure im Verhältnis 1 : 2 : 1, später mit Propylalkohol - 0,5 n Salzsäure (2 : 1) entwickelt bzw. eluiert. *Leucin* und *Isoleucin*, ebenso *Valin*, *Methionin* und *Tyrosin* werden auf diese Weise nur unvollkommen isoliert. Durch wiederholtes Chromatographieren

[1] S. Moore u. W. H. Stein: Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol. **14**, 179 (1949).

[2] S. Moore u. W. H. Stein: J. of Biol. Chem. **192**, 663 (1951); vgl. diese Z. **136**, 371 (1952).

[3] J. of Biol. Chem. **166**, 75 (1946).

[4] J. of Biol. Chem. **176**, 337 (1948).

dieser Fraktionen an entsprechend kleineren Trennsäulen gelingt es aber, völlig reine Fraktionen zu gewinnen. Fraktionen, die *Valin*, *Methionin* und *Tyrosin* enthalten, lassen sich noch einfacher an Dowex 50 mit Salzsäure zerlegen; das gleiche gilt für die Trennung von *Alanin* und *Glutaminsäure* an Stelle einer Elektrodialyse. Überhaupt ist die Kombination der Chromatographie an Stärke mit nachfolgender Feintrennung an einem zweiten Adsorbens sehr vorteilhaft. So gelingt z. B. die Feintrennung von *Threonin* und *Asparaginsäure* gut an Dowex A 1, einem Anion-Austauscher.

Zur Bestimmung des Gehalts am Stickstoffisotop wird jede isolierte Aminosäure im Halbmikroverfahren kjeldahlisiert, das Destillat neutralisiert, auf 1 ml eingeengt, dann nach D. B. Springson und D. Rittenberg[1] mit Hypobromit zersetzt und massenspektometrisch auf N^{15} untersucht. Zur genauen Bestimmung wird Fremdstickstoff, der während der Chromatographie durch Salzsäure in geringen Mengen mit eingeführt wird, dadurch korrigiert, daß parallel der α-Amino-Stickstoff nach der von H. B. Kendrick und M. E. Hanke[2] modifizierten van Slyke-Methode ermittelt wird. K. Cruse.

Den Nachweis und die quantitative Bestimmung von Hydrazin gründen L. M. Kulberg und A. L. Čerkesov[3] auf die Reaktion mit Pikrylchlorid. Dieses gibt mit Hydrazin das gelb gefärbte Hexanitrohydrazobenzol, das beim Lösen in Alkalien rot oder violett gefärbte Salze bildet. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt 5.10^{-9} g bei einer Grenzkonzentration von 1 : 400000. Zum Nachweis von Hydrazin in Gegenwart von Hydroxylamin wird die chromatographische Adsorption an Diphenylguanidin angewandt.

Nachweis von Hydrazinspuren. Man bringt auf ein poröses Filterpapier 1 Tropfen Pikrylchloridlösung, auf den gebildeten Fleck 1 Tropfen Analysenlösung und danach wieder einen Tropfen Reagenslösung. Nun wird das Papier einige Sekunden in Ammoniakdämpfe gehalten. Bei Gegenwart von Hydrazin färbt sich der Fleck blau, bei mehr als 20 μg Hydrazin im Tropfen entwickelt sich ein roter Fleck, umgeben von einer blauen Zone. In Ammoniakdämpfen wird auch der rote Fleck blau. — Ein unmittelbarer Nachweis von Hydrazin *in Gegenwart von Hydroxylamin* ist nur möglich, wenn höchstens 10 mal mehr Hydroxylamin als Hydrazin zugegen ist und die absolute Menge von Hydrazin wenigstens 0,8 μg beträgt. Bei höherem Hydroxylamingehalt muß zum Nachweis von Hydrazin eine chromatographische Adsorption durchgeführt werden. Bei einem Gehalt von nicht weniger als 1% Hydrazin im Hydroxylamin verfährt man wie folgt. Man bringt auf eine Glasplatte eine 1 mm starke Schicht von Diphenylguanidin, preßt dieselbe fest an, bringt auf eine Stelle der Schicht 1 Tropfen salzsaurer Hydroxylaminlösung (Kontrollversuch), auf eine andere Stelle 1 Tropfen Analysenlösung und läßt beide Flüssigkeiten durch die Schicht dringen. Nach 1 min werden auf der Rückseite des Glases die entstandenen Färbungen beobachtet. Der Kontrollflecken — reines Hydroxylamin — ist braunorange gefärbt, in Gegenwart von Hydrazin entsteht ein rosa-violett gefärbter Fleck. Bei weniger als 0,1% Hydrazin in Hydroxylamin wird auf einer mikrochromatographischen Kolonne in einem 15 mm langen und 2,5—3 mm starken, nach unten eng zulaufenden Glasrohr gearbeitet. Man füllt die Kolonne zu $^3/_4$ ihrer Länge Diphenylguanidin und setzt sie dann mit dem engen Ende auf eine Saugflasche auf. 1—3 Tropfen Analysenlösung werden solange mit Pikrylchloridlösung versetzt, bis der sich bildende Niederschlag sich nicht mehr löst. Nun bringt man 4—5 Tropfen der erhaltenen Lösung auf die Kolonne,

[1] J. of Biol. Chem. **180**, 707 (1949).
[2] J. of Biol. Chem. **132**, 739 (1940).
[3] Ž. anal. Chim. **6**, 364 (1951) [Russisch].

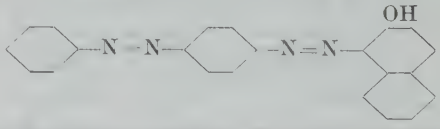
läßt sie eindringen und wäscht dann unter leichtem Ansaugen mit 50%igem Alkohol. Hierbei wird das Reaktionsprodukt aus Diphenylguanidin mit Trinitrophenylhydroxylamin leicht ausgewaschen, während das Reaktionsprodukt aus Diphenylguanidin und Hexanitrohydrazobenzol bedeutend langsamer die Kolonne passiert. Nach einer gewissen Zeit bildet sich in der Kolonne ein rosa-violett gefärbtes Band. Man kann so 2,5 μg Hydrazin in 2 Tropfen gesättigter salzsaurer Hydroxylaminlösung nachweisen. — In Gegenwart von *Natriumazid* wird wie folgt verfahren. Man bringt auf ein Filterpapier 1 Tropfen Analysenlösung und auf den gebildeten Flecken 1 Tropfen Reagenslösung. Man trocknet über freier Flamme, befeuchtet mit 1 Tropfen Aceton und hält das Papier dann in Ammoniakdämpfe. In Gegenwart von Hydrazin entsteht ein dreischichtiger Flecken. Die Mitte ist gelborange gefärbt, der äußere Ring blauviolett (charakteristisch für Hydrazin) und der mittlere Ring grell-gelb (Natriumazid). Man kann so 1% Hydrazin (absolute Menge 0,25 μg) in Natriumazid nachweisen.

Spektrophotometrische Bestimmung von Hydrazinspuren. Man mischt 1 ml der zu untersuchenden Lösung mit 0,2 ml gesättigter alkoholischer Pikrylchloridlösung, gibt 3,8 ml Puffergemisch von p_H 7,04 (Gemisch aus 16 ml 0,2 molarer Borsäurelösung und 4 ml 0,05 molarer Natriumtetraboratlösung) zu, filtriert nach 45 min in eine 5 mm-Küvette des PULFRICH-Stufenphotometers und mißt die Farbe mit Filter S53 gegen Wasser. Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung: $C = 14{,}45\ E$, worin C-Konzentration von Hydrazin in Milligramm, E die Extinktion bedeuten. Nach dieser Methode können 1—25 μg Hydrazin mit einem Fehler von 0,5 μg bestimmt werden. Das quantitative Verfahren ist in Gegenwart von Hydroxylamin und Nitriten nicht anwendbar. A. TROFIMOW.

Über eine Methodik zur qualitativen anorganischen Mikroanalyse durch Farbreaktionen, die beim Verreiben der Probe mit Reagenzien in festem Zustand auftreten, berichtet P. M. ISAKOV[1]. Reaktionen dieser Art wurden schon von MENDELEJEV i. J. 1871 erwähnt und wurden später (1907) besonders von dem russischen Forscher FLAVIZKIJ empfohlen. Seither war diese Arbeitsweise offenbar fast völlig in Vergessenheit geraten. Es sind bisher Erkennungsreaktionen für die Elemente der 3., 4. und 5. Gruppe des analytischen Trennungsganges, für einige seltenere Elemente und für eine Reihe von Anionen bekannt. Eine umfassende Darstellung soll ein zur Veröffentlichung vorgesehener Leitfaden des Verfassers bringen. In der vorliegenden Arbeit sind nur einige Beispiele enthalten. Die Reaktionen werden in der Regel mit sehr kleinen Substanzmengen (1—2 Kriställchen) ausgeführt und sind als typische Mikroreaktionen anzusprechen. Ebenso wie bei bekannten Reaktionen in flüssiger Phase kann die störende Wirkung von Begleitsubstanzen durch Maskierung behoben werden (z. B. Maskierung von Eisen durch Thiosulfat beim Kobaltnachweis mit Ammoniumrhodanid).

Einige dieser Reaktionen in fester Phase sind mit den gleichen Reagenzien in Lösung nicht ausführbar, so z. B. folgende Reaktionen:

Beim Verreiben von *Antimontrichlorid* mit Sudan III



treten intensiv blaue Reaktionsprodukte auf. Die Färbung verschwindet bei Zugabe von Wasser. Die Reaktion ist für Antimon spezifisch und ist auch in Gegenwart aller Elemente der 5 analytischen Gruppen ausführbar.

[1] Ž. anal. Chim. 6, 281 (1951) [Russisch]. Leningrader Staatsuniversität „A. A. SCHDANOV".

Beim Verreiben von *Wismutnitrat* mit Natriumthiosulfat tritt zuerst eine blaßgelbe Färbung auf, die an der Luft im Laufe von 1—2 min in Blutrot übergeht. Die Reaktion wird durch einwertiges Quecksilber gestört, das unter den gleichen Bedingungen zu Metall reduziert wird.

Nitrit-Ion kann durch Verreiben mit verschiedenen Metallsalzen nachgewiesen werden. Dabei ist noch besonders interessant, daß unterschiedliche Färbungen auftreten, je nachdem ob man Natrium- oder Kaliumnitrit verwendet.

Reagens	Farbe der Reaktionsprodukte mit KNO_2	Farbe der Reaktionsprodukte mit $NaNO_2$	Farbe in wäßriger Lösung
$FeSO_4$	rotorange	schwarz	farblos
$Fe_2(SO_4)_3$	rotorange	gelborange	farblos
$MnSO_4$	gelb	farblos	farblos
$NiSO_4$	rosarot	graugrün	farblos
$CoSO_4$	gelb	rotorange	blaßrosa

Folgende Reaktionen werden näher beschrieben, zum Teil mit Angabe ihrer Empfindlichkeit:

Nachzuweisendes Element	Reagens	Auftretende Färbung	Kleinste nachweisbare Menge	Geringste nachweisbare Konzentration
Fe(III) . .	NH_4CNS	rotbraun	2 μg	1 : 250000
Fe(III) . .	$K_4Fe(CN)_6$	blau	0,29 μg	1 : 172400
Co(II)* . .	NH_4CNS	blau	0,19 μg	1 : 263150
Co(II) . .	$Na_2S_2O_3$	blau		
Ni(II) . .	Dimethylglyoxim	rot	2,1 μg	1 : 24280
Mn(II) . .	$AgNO_3$ + Na_2CO_3	schwarz (MnO_2 + Ag) (n. 2—3 min)		
Mn(II) . .	$AgNO_3$ + NH_4-OH-Lösung	schwarz (sofort)	0,23 μg	1 : 263150
Pb . . .	KJ	gelb		
Sb	NaOH	gelb		

* Zur Maskierung von Fe(III) wird $Na_2S_2O_3$ zugesetzt.

Die Färbungen werden in manchen Fällen deutlicher, wenn man das Reaktionsgemisch nach dem Verreiben mit einem Tropfen Wasser anfeuchtet und leicht erwärmt.

Das Verfahren empfiehlt sich u. a. auch wegen der leichten Transportierbarkeit des gesamten erforderlichen Zubehörs besonders zur raschen qualitativen Untersuchung von Mineralien am Fundort. Im Hinblick auf diese spezielle Anwendung werden einige Beispiele beschrieben. In manchen Fällen gelingen die Nachweisreaktionen ohne vorherigen Aufschluß der Mineralien: Nachweis von *Eisen und Kobalt in Erythrin* — $CoAs_2O_8 \cdot 8\ H_2O$. Ein kleines Stück des Minerals wird mit 2 Kriställchen NH_4CNS verrieben und dann wird 1 Tropfen konz. Salzsäure zugesetzt. Eine grünlich-blaue Färbung zeigt Co an. Je nach der vorhandenen Eisenmenge verändert sich der Farbton nach Rotbraun. Nachweis von *Nickel in Garnierit* — $H_2(Ni, Mg)SiO_4 \cdot n\ H_2O$ — und anderen Mineralien. Beim Verreiben der Mineralprobe mit Dimethylglyoxim tritt Rotfärbung auf, die sich auf Zusatz von Ammoniumhydroxyd-Lösung bedeutend verstärkt.

Nachweis von *Antimon in Antimonit* (Sb_2S_3). Beim Verreiben mit Natrium- oder Kaliumhydroxyd tritt sofort Gelbfärbung auf, die an der Luft allmählich in Rotorange übergeht.

In vielen Fällen wird das Mineral zuerst durch Verreiben mit $KHSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ oder $Fe_2(SO_4)_3$ teilweise aufgeschlossen, wobei man durch Anhauchen eine Spur Feuchtigkeit zuführt. Dabei gibt sich *Sulfidschwefel* durch Geruch nach Schwefelwasserstoff zu erkennen. Bei schwerer aufschließbaren Mineralien führt meist Abrauchen mit einigen Tropfen Schwefelsäure im Mikrotiegel zum Ziel.

Nachweis von *Blei in Cerussit* ($PbCO_3$), *Galenit* (PbS), *Anglesit* ($PbSO_4$) und anderen Mineralien. Nach Aufschluß mit $KHSO_4$ zeigt Gelbfärbung mit Kaliumjodid Blei an. Antoni.

Ein Schema zum Mikronachweis der Kationen ohne Schwefelwasserstoff haben M. C. Alvarez Querol und C. L. Wilson[1] aufgestellt. Man versetzt die Untersuchungslösung mit 2—3 Tropfen Salzsäure (1 : 1), erhitzt auf 95° C und trennt den Pb, Ag, Hg (I) und W enthaltenden Niederschlag ab. Das Filtrat wird wiederholt mit konz. HNO_3 eingedampft, mit 1%iger Salpetersäure aufgenommen und hierdurch Sn, Sb, Ti (Mo teilweise) abgeschieden. Das eingeengte Filtrat versetzt man mit gleichem Volumen gesättigter Natriumsulfatlösung und dem 4fachen Volumen Alkohol. Nach etwa 2—3 min sind Ca, Sr, Ba, Pb (Zr teilweise) abgeschieden. Nach Verkochen des Alkohols versetzt man mit Ammoniumchlorid und Ammoniak und erhitzt einige Minuten lang auf 95° C. Dadurch werden Mn, Cr, Fe, Al, Zr, Bi ausgefällt. Durch Behandeln mit Natronlauge und Wasserstoffperoxyd kann man Al und Cr herauslösen, während man die anderen Hydroxyde in Salzsäure löst und in der Lösung die Metalle nebeneinander nachweist. Im Filtrat liegen Ni, Co, Zn, Cu, Cd als Amminkomplexe vor und lassen sich durch spezifische Reaktionen feststellen. Außerdem muß noch auf Hg und Mg geprüft werden. Alkalimetalle werden in einer besonderen Lösung nachgewiesen. B. Fresenius.

Über die Einwirkung der Natriumcitrate auf Berliner Blau stellte M. Kohn[2] neue Versuche an, welche folgendes ergaben: In den Na-Citraten löst sich Berliner Blau, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, unter Bildung von Na-Ferrocyanid und Eisen(III)-citrat, das sich mit überschüssigem Na-Citrat zu Na-Eisen(III)-citrat vereinigt. Bei der Einwirkung weit geringerer als zur vollen Lösung von Berliner Blau erforderlicher Mengen der Na-Citrate ergeben sich kolloide Lösungen, die als Zwischenstufen der vollständigen Lösung aufzufassen sind und sich analog der peptisierenden Wirkung des $K_4Fe(CN)_6$ auf Berliner Blau durch die Bildung eines wasserlöslichen kolloiden Salzes, $NaFe[Fe(CN)_6]$, erklären lassen. Dem Verhalten der Na-Citrate entspricht auch das des neutralen sowie des sauren K-Oxalates[3] und der neutralen Alkalitartrate[4] gegenüber Berliner Blau, aus dem sich bei Zusatz kleiner Mengen dieser Salze das wasserlösliche kolloide $KFe[Fe(CN)_6]$ bildet. Das Löslichkeitsvermögen für Berliner Blau nimmt vom Tri- zum Di- und weiter zum Mono-Natriumcitrat beträchtlich ab, je 100 ml 0,5 molarer Lösungen dieser Salze nahmen 1,29 bzw. 0,5012 bzw. 0,0471 g Berliner Blau auf. Bei der Darstellung von kolloidem Berliner Blau durch die Einwirkung der Na-Citrate auf das unlösliche Berliner Blau zeigte sich, daß selbst nach der Fällung getrocknetes Berliner Blau mit Mononatriumcitrat noch kolloide Lösungen zu bilden vermag. A. Herrmann.

---

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 224 (1951). Microchem. Labor. Chem. Dep., the Queen's University of Belfast.

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 525 (1951). Lab. f. Chemische Technologie anorg. Stoffe an der Techn. Hochschule in Wien.

[3] Kohn, M., Monatsh. **43**, 374 (1922); **66**, 398 (1935).

[4] Kohn, M., Z. anorg. Chem. **197**, 298 (1931).

Eine vollautomatisch arbeitende Apparatur zur Ausführung von Extraktionsanalysen im Gegenstrom beschreiben L. C. Craig, W. Hausmann, E. H. Ahrens jr. und E. J. Harfenist[1]. Sie wurde zur Trennung der besonders instabilen komplexen Mischungen, die in biochemischen Untersuchungen anfallen, entwickelt. Der Apparat enthält 220 Glaszellen, die vollautomatisch betätigt werden. In 24 Std können 800 Gleichgewichtszustände erreicht werden. Wenn man die Substanzen mehrere Male durchlaufen läßt, können einige tausend Trennungen vorgenommen werden.

Der Apparat arbeitet nach dem von Craig[2] entwickelten und theoretisch untersuchten gegenläufigen Verteilungsverfahren, bei dem an Hand von theoretisch abgeleiteten Formeln und von experimentell ermittelten Konzentrationsmaximis die Konzentrationen errechnet werden.

Einen Überblick über Theorie und Praxis der Analyse von Mischungen organischer Verbindungen durch Extraktion und durch Verteilung zwischen zwei miteinander nicht mischbare Lösungsmittel gibt G. Golumbic[3]. Insbesondere wird nach L. C. Craig[4] die Theorie des sogenannten Gegenstrom- oder gegenläufigen Verteilungsverfahrens entwickelt, dessen Genauigkeit einen Vergleich mit spektroskopischen Methoden zuläßt. Die Leistungsfähigkeit des Verfahrens wird begrenzt durch die Zahl der zur Verfügung stehenden Extraktions- oder Verteilerröhren. Mit einer 54-Röhrenapparatur können maximal 4 oder 5 Komponenten eines Gemisches bestimmt werden, vorausgesetzt, daß die Verteilungskoeffizienten der Komponenten sich hinreichend unterscheiden. Das Verfahren ist zur quantitativen Analyse von Mischungen folgender Verbindungstypen angewendet worden: *Fettsäuren, Aminosäuren, Aromatische Säuren, Polypeptide, Phenole, Antibiotika (Penicilline, Streptomycine, Xanthomycine), aromatische Amine, heterocyclische Basen, Antimalariabasen, Veratrin-Alkaloide, mehrkernige Kohlenwasserstoffe, Azulen-Kohlenwasserstoffe, Nucleinstoffe, Heparin, Vitamine (Biotin) und Hormone.* Die Methode hat vor anderen modernen Analysenverfahren den Vorteil, daß eine vorausgehende Kenntnis des Verbindungstypus der zu analysierenden Substanz unnötig ist. Auch werden keine Eichdaten von reinen Substanzen bekannter Identität benötigt und schließlich kann die tatsächliche Isolierung der Komponenten einer Mischung erreicht werden[5]. R. Lang.

Die quantitative Schnellanalyse des ternären Systems Wasser-Benzol-Methyläthylketon mittels *Hochfrequenzoszillators* haben Ph. W. West, T. Robichaux und T. S. Burkhalter[6] beschrieben. Die *Änderung* einer Verstimmung eines Oszillators gegen einen zweiten konstanten Schwingkreis ist in einer Benzol-Methyläthylketon-Mischung eindeutig allein vom Wassergehalt abhängig, auch wenn Benzol- oder Keton-Gehalt geändert werden. Eine Analyse ist daher in folgender Weise möglich:

---

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1236 (1951). The Rockefeller Institute for Medical Research, New York, N.Y.

[2] Craig, L. C., u. D. Craig: In „Technique of Organic Chemistry", Vol. III. p. 200, New York, Interscience Publishers, 1950; vgl. das folgende Referat.

[3] Analytic. Chemistry **23**, 1210 (1951). Office of Synthetic Liquid Fuels, U.S. Bureau of Mines, Bruceton, Pa.

[4] J. Biol. Chem. **155**, 519 (1944).

[5] Vgl. u. a. die Arbeiten von L. C. Craig, R. K. Tsai, C. Golumbic u. Mitarb., vgl. diese Z. **131**, 62, 126 (1950); **134**, 199 (1951/52).

[6] Analytic. Chemistry **23**, 1625 (1951). Coates Chem. Lab., Louisiana State Univ., Baton Rouge, La.

Zunächst wird die Probe (50 ml) gemessen. Sie wird dann mit 3—5 g Calciumchlorid 30 min entwässert. Wird nun abermals die Frequenzverschiebung gemessen, so ist eine dem Wassergehalt zwischen 0 und 5% Wasser fast proportionale Änderung der Verstimmung feststellbar, die bis etwa 240 Hz ansteigt und mittels Eichkurve die Bestimmung des Wassergehalts ermöglicht. Aus einer weiteren Reihe von Eichaufnahmen mit Benzol-Methyläthylketon-Gemischen von 0—100% Benzol, die mit Calciumchlorid entwässert waren, oder aus ebensolchen Gemischen mit steigendem und bekanntem Wassergehalt, wird dann aus der absoluten Frequenzverschiebung, die sich zwischen 1,5 und 3,5 KHz bewegt, auch der Gehalt an Benzol bzw. Methyläthylketon ermittelt.

Bei einer Ablesegenauigkeit der Frequenzverschiebung auf $\pm$ 10 Hz läßt sich der Wassergehalt auf 0,2% genau bestimmen, wenn bei konstanter Temperatur untersucht wird. Der besondere Vorteil des Verfahrens liegt in der Schnelligkeit: Sieht man von der erforderlichen Behandlung mit Calciumchlorid während 30 min ab, so reichen etwa 5 min zur Durchführung der vollständigen Analyse. K. Cruse.

Die Absorption von Lösungsmitteldämpfen und Wasser durch Wägegläser aus Polystyrol untersuchen C. T. Douwes und J. F. Reith[1]. Wasser (flüssig oder dampfförmig) wird von den matten, undurchsichtigen Gläsern praktisch nicht, wohl aber von den klaren, durchsichtigen in bereits störender Menge aufgenommen und etwas zu langsam wieder abgegeben. Alkohol- und Kohlenwasserstoffdämpfe (Petroläther, Benzol) dagegen werden von beiden Arten in ganz erheblichem Maße absorbiert und auch nach Tagen noch nicht restlos wieder abgegeben. Salzsäure, Natronlauge und fette Öle sind ohne Einfluß. F. Neumann.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Die Bestimmung von Indium in Beryllium-Verbindungen erfolgt nach G. W. C. Milner[2] polarographisch als Chloroindat-Komplex in einem Elektrolyten, der auf 5 ml Lösung 2 ml Salzsäure (Dichte 1,10), 0,68 g Natriumformiat, 0,2 g Hydraziniumchlorid und 1 ml 0,2% Stärkelösung enthält. Eichung erfolgt mit Indiumlösungen, die 5 μg In im Milliliter enthalten.

Soll Indium in Be-Verbindungen bestimmt werden, so muß es zuerst isoliert werden. Be selbst stört zwar die polarographische Bestimmung nicht, jedoch stören vorhandene Begleitmetalle: Cd hat dasselbe Potential wie In; Fe, Cu, Bi, Pb, Tl und Sn haben positivere Potentiale. Daher muß Cd vollständig entfernt werden, die anderen Metalle dürfen nur in geringen Konzentrationen vorliegen. Zur Abtrennung wird die wäßrige Phase zuerst mit Chloroform und Oxin bei p_H 3,5—4,5 extrahiert: 10 g der Probe löst man in 100 ml 13 n Schwefelsäure, verdünnt auf 200 ml und fügt 20%ige Natronlauge tropfenweise bis zum Umschlagspunkt des Methylorange-Xylolcyanol FF-Mischindicators zu. Etwa gefälltes $Be(OH)_2$ löst sich nur langsam wieder auf. Man schüttelt hierauf 3mal mit je 15 ml 0,5%iger Oxinlsg. in Chloroform aus, bringt die vereinigten Auszüge in einen 50 ml-Kjedahl-Kolben und destilliert das Chloroform ab. Der Rückstand wird mit 4 ml 20 n Schwefelsäure und 0,5 ml Salpetersäure (D 1,42) bis zum Rauchen erhitzt, worauf man die

[1] Anal. chim. Acta (Amsterd.) **5**, 459 (1951) Lab. Anal. Chem., Univ. of Indonesia Bandung, Indonesia.

[2] Analyst (Lond.) **76**, 488 (1951). Bragg Laboratory, Naval Ordonance Inspection Laboratory Janson Street, Sheffield, 9.

Oxydation der organischen Substanz durch weitere Zugabe von Salpetersäure und dann durch Zugabe von Perchlorsäure vervollständigt. Bei der Extraktion wird Indium von beträchtlichen Mengen Fe und Mo (falls vorhanden), dagegen nicht von Cd begleitet. Fe würde zwar durch den Gehalt des empfohlenen Elektrolyten an Hydrazin zu der unschädlichen 2wertigen Stufe reduziert, wenn der Säuregehalt des Elektrolyten niedriger gehalten würde, jedoch würde dann die In-Bestimmung weniger genau. Deshalb wird Fe zweckmäßig vorher aus salzsaurer Lösung mit Diäthyläther extrahiert, wobei gleichzeitig auch Mo entfernt wird.

Als Testsubstanzen werden In-freies BeO oder $BeSO_4 \cdot 4\,H_2O$ (in 13 n Schwefelsäure lösen, kochen und verdünnen) und metallisches Indium (in konzentrierter Salzsäure lösen und verdünnen) verwendet. Es ist eine Blindbestimmung ohne Zusatz von Indium durchzuführen.

Kleine Mengen Eisen in Magnesium und Magnesiumlegierungen bestimmen A. Mayer und G. Bradshaw[1] photometrisch mit Thioglykolsäure: 4 g Probe (bei Eisengehalt von mehr als 0,008% entsprechend weniger, jedoch nicht weniger als 1 g) löst man in verdünnter Salzsäure (10 ml konz. Salzsäure + 100 ml Wasser je Gramm Einwaage), oxydiert mit 10 ml gesättigtem Bromwasser und kocht den Bromüberschuß schließlich weg. Bei Gegenwart von Zr fügt man 0,5 ml, bei Gegenwart von mehr als 0,1% Si 1 ml einer Lösung zu, die je ml 200 mg Kaliumfluorid enthält, und kocht einige Minuten. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur werden 10 ml frisch bereiteter gesättigter schwefliger Säure und 40 ml Ammoniumcitrat-Lösung zugefügt. Diese wird hergestellt durch Neutralisieren einer Lösung von 250 g Citronensäure mit Ammoniak-Lösung gegen Lackmus, Filtrieren und Verdünnen auf 1 Liter. Nach Verdünnen macht man mit Ammoniak-Lösung gegen Lackmus eben alkalisch, ergänzt mit Wasser auf 470 ml und mißt in einer 20 cm-Küvette (bei Eisengehalten von 0,015—0,15% in einer 4 cm-Küvette) die Lichtdurchlässigkeit bei 530 mμ. Dann wird die Lösung ins Becherglas zurückgebracht, mit Salzsäure angesäuert und mit 10 ml Thioglykolsäure-Lösung (50 ml werden nach Verdünnen mit Ammoniak-Lösung gegen Lackmus neutralisiert und mit Wasser auf 500 ml ergänzt) versetzt. Wenn die Legierung mehr als 5% Zn und zugleich über 1% Mn enthält, ebenso wenn 1—2% Cd vorliegen, werden 20 ml Thioglykolsäure zugegeben, bei Gegenwart von 15% Cd 40 ml, für je 0,1 g Sn weitere 10 ml. Nachdem man die Lösung gegen Lackmus eben alkalisch gemacht hat, bringt man sie in einen 500 ml-Meßkolben und füllt auf. Dann wird die Lichtdurchlässigkeit gemessen. Die Differenz der beiden Ablesungen ist ein Maß für den Eisengehalt, den man aus einer Eichkurve abliest, die aufgestellt wird, indem man 4 g eisenarmes Magnesium mit Eisenlösungen von bekanntem Gehalt versetzt und wie oben beschrieben analysiert. Der Wert, der ohne Zusatz von Eisen erhalten wird, dient als Blindwert der Eichung. — Vor jeder Analysenserie ist außerdem eine Blindbestimmung unter Verwendung der reinen Reagenzien durchzuführen. Der maximale absolute Fehler wurde bei Anwendung einer 4 g Probe zu $\pm$ 0,0002% Fe gefunden.

Bei Gegenwart von mehr als 0,01% Ni fällt man dieses nach Verkochen des Bromüberschusses und Zugabe von Ammoniumcitrat bei 80° mit einer 1%igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes von Dimethylglyoxim, versetzt das Filtrat mit 20 ml konzentrierter Salpetersäure im Überschuß, kocht eine halbe Stunde lang, gibt nach Abkühlen 10 ml schweflige Säure zu und verfährt weiter wie oben beschrieben. — Ag, Pb und Bi werden aus der mit Ammoncitrat-Lösung versetzten, mit Salzsäure eben angesäuerten Lösung mit H_2S gefällt, der Niederschlag wird mit H_2S-gesättigter Citronensäure-Lösung (10 g pro Liter) gewaschen. Im Filtrat

[1] Analyst (Lond.) **76**, 715 (1951). Magnesium Elektron Ltd., Clifton Junction Nr. Manchester.

kocht man den Schwefelwasserstoff weg, fügt einige Tropfen Bromwasser zu, kocht wieder, gibt nach Abkühlen 10 ml schweflige Säure zu, verdünnt auf 400 ml, versetzt mit Ammoniak-Lösung und fährt fort wie oben beschrieben. — Enthält die Probe zugleich Sn und Ag, so fügt man vor Neutralisation und Einleiten von H_2S 10 g Oxalsäure zu.

Zur Bestimmung von Aluminium in Legierungen auf Kupferbasis eignet sich nach G. W. C. Milner und J. Townend[1] die Methode von W. J. Bayley[2], die auf der selektiven Fällung des Aluminiums mit Ammoniumbenzoat nach Reduktion des Eisens und Kupfers mit Hydroxylammoniumchlorid beruht. Um auch bei höheren Aluminiumgehalten brauchbare Werte zu erhalten, muß man abweichend von Bayley aus gut gepufferter Lösung bei p_H 4,2 mit Benzoat fällen. Das Verfahren ist dann für Aluminiumgehalte von 0,1—12% verwendbar.

Reagenzien: Pufferlösung: Man löst 75 g wasserfreies Natriumacetat in 640 ml 1 n Salzsäure. — Ammoniakalische Tartratlösung: Man löst 25 g Weinsäure in Wasser, gibt 120 ml Ammoniaklösung (Dichte 0,880) und 5 g KCN zu und verdünnt auf 1 l. — Oxin-Lösung: Man löst 5 g 8-Oxychinolin in 15 ml Eisessig und verdünnt mit Wasser auf 250 ml.

Durchführung der Analyse: Je nach Al-Menge löst man 0,1 g (Al-Gehalt > 4,0%), 0,25 g (Al-Gehalt 2,0—4,0%) oder 0,5 g (Al-Gehalt < 2,0%) der Probe in 5 ml 1:1 verdünnter Salpetersäure, fügt 10 ml Wasser zu und kocht, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen. Bei Gegenwart von Sn verdampft man zu Brei, nimmt in 15 ml 1:200 verdünnter Salpetersäure auf, filtriert durch dichten Papierbrei und wäscht mit 50 ml der heißen, stark verdünnten Salpetersäure. Bei Abwesenheit von Zinn verdünnt man die Lösung mit Wasser auf etwa 75 ml. Hierauf gibt man vorsichtig bis zum Entstehen des ersten bleibenden Niederschlags halbkonzentrierte Ammoniaklösung zu, löst die Trübung in verdünnter Salzsäure, versetzt mit 70 ml Pufferlösung und 15 ml 5%iger Hydroxylammoniumchlorid-Lösung, erhitzt zum Sieden und läßt 1 min kochen. Dann gibt man 20 ml 10%ige Ammoniumbenzoatlösung in einem Guß zu, läßt 15 min bei schwacher Wärme stehen, bis die überstehende Lösung völlig klar ist, filtriert durch mäßig kompakten Papierbrei, wäscht mit heißer Waschlösung, saugt anhängende Flüssigkeit ab, bringt Filter und Niederschlag ins Fällungsgefäß zurück, löst den Aluminiumniederschlag mit 50 ml heißer ammoniakalischer Tartratlösung und heißem Wasser, indem man einige Minuten bei 80—90° digeriert, verdünnt mit heißem Wasser auf 150 ml und gibt 20 ml Oxinlösung unter ständigem Schütteln zu. Man hält die Lösung bei 80—90° C, bis die überstehende Flüssigkeit völlig klar ist, filtriert durch losen Papierbrei, wäscht gründlich mit kalter 5%iger Ammoniaklösung, spült einmal kurz mit kaltem Wasser nach, löst in 40 ml konzentrierter Salzsäure von 80° und verdünnt mit Wasser auf 200 ml. Nach dem Abkühlen setzt man wie üblich einen kleinen Überschuß an Bromatmaßlösung zu und titriert den Überschuß jodometrisch zurück.

Die Brauchbarkeit dieser Methode wurde durch Analyse von Legierungen bekannter Zusammensetzung und durch Vergleich mit nach klassischen Methoden erhaltenen Ergebnissen bestätigt. W. Dewald.

Zur Schnellanalyse von Manganbronze hat G. Norwitz[3] ein Verfahren ausgearbeitet, bei dem man ohne Filtration und Schwefelwasserstoffällung Kupfer, Blei, Mangan, Nickel, Eisen, Aluminium und Zinn bestimmen kann.

---

[1] Analyst (Lond.) **76**, 424 (1951). Bragg Laboratory, Naval Ordnance Inspection Department, Janson Street, Sheffield. 9.

[2] Chem. a. Ind. **1950**, 34.

[3] Analyst (Lond.) **76**, 314 (1951).

Kupfer und Blei. Man löst 1 g der Legierung nach Zusatz von 5 ml Wasser in 10 ml Perchlorsäure und 10 ml Salpetersäure ohne zu erwärmen, fügt 1 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd zu, mischt und verdünnt mit Wasser auf 190 ml. Durch 75 bis 90 min dauernde Elektrolyse mit 2 Amp./100 cm^2 scheidet man unter Rühren Kupfer an einer Netzkathode und Blei an einer Spiralanode ab. Die Anode wird zum Trocknen 15 min auf 110°C erwärmt.

Mangan. Der von Kupfer und Blei befreite Elektrolyt wird auf 250 ml verdünnt; 25 ml davon, entsprechend 0,1 g Einwaage, werden im 100 ml-Meßkolben mit 5 ml 85%iger Phosphorsäure und 0,5 g Kaliumperjodat versetzt. Man bringt 15 min zu leichtem Sieden, kühlt ab, bringt auf Volumen und mißt die Extinktion der Permanganat-Färbung bei 540 mμ.

Nickel. Weitere 10 ml der Lösung versetzt man in einem 100 ml-Meßkolben mit 5 ml 10%iger Citronensäurelösung, 5 ml Bromwasser und 5 ml 1:1 verdünntem Ammoniak. Nach jeweiligem Reagenszusatz muß gemischt werden. Nach Zusatz von 3 ml 1%iger alkoholischer Dimethylglyoximlösung verdünnt man mit Wasser auf 100 ml und mißt die Extinktion bei 540 mμ.

Eisen. Zu weiteren 10 ml der Lösung gibt man in einem 100 ml-Meßkolben 1 ml 3%iges Wasserstoffperoxyd, 25 ml 10%ige Ammoniumthiocyanatlösung, verdünnt mit Wasser auf 100 ml und photometriert bei 470 mμ.

Aluminium. Man verdünnt weitere 25 ml der Lösung im 200 ml-Mekßolben mit Wasser zur Marke und bringt 5 ml der verdünnten Lösung, ohne daß davon etwas an den Hals des Kolbens gerät, in einen 100 ml-Meßkolben. Man setzt 15 $\pm$ 0,5 ml Aluminonlösung[1] zu, wobei wieder nichts am Kolbenhals hängen bleiben darf, und erhitzt 20 min auf dem Dampfbad, wobei Dampf die Kolbenwandung umhüllen soll. Dann kühlt man ab, verdünnt auf 100 ml und mißt die Extinktion bei 540 mμ in der 4 cm-Küvette. Einer mit reiner Aluminiumsalzlösung aufgestellten Eichkurve entnimmt man den scheinbaren Aluminiumgehalt und korrigiert denselben entsprechend dem Eisengehalt. Die dem Eisen entsprechende Extinktion beträgt nach Messungen des Verfassers 0,3% von der des Aluminiums, der Faktor muß aber in den einzelnen Laboratorien den Versuchsbedingungen entsprechend mit reinen Aluminium- und Eisenlösungen besonders bestimmt werden.

Die Aluminonlösung stellt man folgendermaßen her: Man löst 0,3 g Aluminon in 200 ml Wasser, gibt 60 ml 10%ige methylalkoholische Benzoesäurelösung zu, verdünnt auf 300 ml und setzt 300 ml Pufferlösung sowie 300 ml 1%ige wäßrige Gelatinelösung zu. Die nach 3 Tagen gebrauchsfähige Lösung ist, in braunen Flaschen im Dunkeln aufbewahrt, 2 Monate haltbar. Zur Bereitung der Pufferlösung mischt man 470 ml Ammoniak mit 430 ml Eisessig, kühlt auf Raumtemperatur ab und korrigiert die Acidität durch Ammoniak- oder Essigsäurezusatz so, daß bei der Verdünnung einer Probe auf das 20fache deren p_H-Wert zwischen 5,25 und 5,35 zu liegen kommt. Dann bringt man auf 1 l.

Zinn. Zu dessen Bestimmung versetzt man 150 ml der Analysenlösung in einem 500 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 20 ml Schwefelsäure und dampft bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen ein. Man raucht noch einige Zeit ab, bis die Perchlorsäure verjagt ist, kühlt ab, setzt 150 ml Wasser und 45 ml Salzsäure zu und titriert das Zinn nach Reduktion mit Blei mit 0,01 n Jodlösung.

Das Verfahren ist anwendbar auf Bronzen mit bis 1,5% Mn. 0,35% Pb und 1,0% Sn. A. Eichler.

---

[1] Caroll, J., J. Geld und G. Norwitz, Americ. Foundryman **16**, 43 (1949); Craft, C. H., und G. R. Makepeace, Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **17**, 206 (1945); vgl. diese Z. **128**, 335 (1948).

Zur Bestimmung von Bleimengen unter 0,1% in Nichteisen-Legierungen liefert nach G. W. C. Milner und J. Townend[1] nur das chemische Extraktionsverfahren befriedigende Resultate. Es besteht darin, daß Blei selektiv mit überschüssigem Dithizon in alkalischer Lösung ausgezogen wird, wobei man die Fällung von Hydroxyden durch Tartrat verhindert und störende Bestandteile durch Komplexbildung mit Cyanid ausschaltet. Man mißt dann die Bleikonzentration absorptiometrisch. Das Verfahren ist etwas zu ändern, je nachdem es sich um Legierungen von Kupfer, Zink, raffiniertem Zinn oder Zinnweißmetall handelt.

0,006%iges Dithizonreagens. Die Lösung von 30 mg Dithizon in 25 ml Chloroform zieht man 2mal in je 100 ml 2 Vol.%igem Ammoniak aus und wäscht die vereinigten wäßrigen Schichten mit 20 ml Chloroform. Sodann fügt man im Scheidetrichter 250 ml Chloroform zur ammoniakalisch-wäßrigen Lösung und säuert tropfenweise mit konz. Salzsäure an. Daraus zieht man in 2maliger Wiederholung mit je 250 ml Chloroform aus, wäscht einige Male mit Wasser und filtriert die Lösungen in eine braune Flasche. — 10%iges Hydroxylaminhydrochloridlösung. Um das Reagensbleifrei zu machen, löst man 10 g Salz in etwa 50 ml Wasser, setzt Ammoniak bis zur Blaufärbung von Thymolblau, sodann 1 ml 10%iger Kaliumcyanidlösung zu und zieht mit 0,006%iger Dithizonlösung aus, bis diese grün bleibt. Man wäscht mit Chloroform nach und ergänzt den wäßrigen Auszug auf 100 ml. —

Lösung A ist ein Gemisch aus 500 ml 12,5%igem Ammoniak, 100 ml 1%iger Natriumsulfitlösung und 50 ml 10%iger Kaliumcyanidlösung.

Verfahren für Kupferlegierungen mit bis zu 0,3% *Blei.* 0,5 g Probe löst man im 450 ml Erlenmeyer-Kolben mit 10 ml Salzsäure (D 1,16) unter vorsichtiger Zugabe von 25 ml Perhydrol, kocht 5 min lang zur Zersetzung des überschüssigen Wasserstoffperoxyds, kühlt und verdünnt in einem Meßkolben auf 250 ml. 25 ml dieser Lösung versetzt man in einem Scheidetrichter mit 5 ml 10%iger Kaliumnatriumtartratlösung, 1 ml 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung, sodann vorsichtig mit Ammoniak (D 1,88), bis eben die blaue Kupferamminfarbe erscheint, und schließlich mit 65 ml Lösung A. Man mischt und schüttelt hierauf mit 20 ml 0,006%igem Dithizonreagens 1 min lang. Nach Trennung der Schichten läßt man die Chloroformschicht durch ein Filter in einen 50 ml-Erlenmeyer-Kolben ab und mißt die Absorption im Licht der Quecksilberdampflampe mit Ilford-Filter 603. Analog bereitet man die Blindlösung aus 0,5 g spektrographisch reinem Kupfer. Zur Aufstellung der Eichkurve verwendet man Lösungen mit Gehalten von 0 bis 0,30% Blei in Reinkupfer.

Verfahren für Zinklegierungen mit bis zu 0,03% *Bleigehalt.* 0,5 g Probe löst man im 125 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 5 ml Salzsäure (D 1,16) und gibt vorsichtig 5 ml Perhydrol zu. Die vom H_2O_2-Überschuß befreite abgekühlte Lösung versetzt man in einem 250 ml-Scheidetrichter unter Schütteln der Reihe nach mit 1 ml 10%igem Hydroxylaminreagens, 5 ml 10%iger Seignettesalzlösung, 2 Tropfen Thymolblaulösung, Ammoniak bis zur Blaufärbung, 65 ml Lösung A und 30 ml 10%iger Kaliumcyanidlösung. Nach Zusatz von 20 ml 0,006%igem Dithizonreagens verfährt man bis zur Messung wie oben. Für den Blindversuch benützt man 0,5 g reines Zink.

Verfahren für Reinzinn oder Zinnlegierungen. In Gegenwart von Zinn erhält man nach obigem Verfahren für größere Bleigehalte gekrümmte Eichkurven. Zur Abhilfe wird die Einwaage erniedrigt und die Extraktion mit Chloroform öfter wiederholt. Die Eichkurve ist dann bis zu 0,5% Pb linear und es stören auch kleine Wismutgehalte (unter 0,02%) nicht. Größere Wismutgehalte erfordern aber eine Änderung der Arbeitsweise in dem Sinne, daß nur einmal ausgeschüttelt werden darf,

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 584 (1951). Bragg Labor., Naval Ordnance Inspection Laboratory, Sheffield (England).

wobei der größte Teil des Wismuts in der wäßrigen Schicht bleibt. Der Bleibestimmung muß also eine spektrographische Bestimmung des Wismutgehaltes vorausgehen. Bei einem Bi-Gehalt unter 0,02% löst man 0,10 g Probe in 25 ml Salzsäure (D 1,16) in der Hitze, behandelt mit 25 ml Perhydrol und verdünnt nach dem Abkühlen im Meßkolben auf 100 ml. Man versetzt einen 10 ml-Anteil der Lösung im Scheidetrichter mit 1 ml Hydroxylaminreagens, 5 ml 10%iger Seignettesalzlösung, 2 Tropfen Thymolblaulösung, Ammoniak bis zur Blaufärbung und 65 ml Lösung A. Hierauf schüttelt man nacheinander viermal mit je 5 ml und einmal mit 2 ml der Dithizonlösung aus, vereinigt die Chloroformauszüge in einem 25 ml-Meßkolben unter Nachwaschen mit 3 ml Chloroform, ergänzt mit $CHCl_3$ zur Marke und mißt wie oben. Zum Blindversuch dient 0,1 g reines Zinn. — Bei einem Bi-Gehalt über 0,02% wägt man 0,5 g Probe ein, nimmt dann aber nur einen 5 ml-Anteil der im 100 ml-Meßkolben wie oben aufgefüllten Lösung, gibt dieselben Zusätze wie oben hinzu und schüttelt dann einmal mit 20 ml Dithizonlösung aus. Die Lösung wird filtriert, im 50 ml-Meßkolben zur Marke aufgefüllt und wie üblich gemessen. Für den Blindversuch benützt man 0,5 g reines Zinn. Die Eichlösungen enthalten nur Zinn und Blei ohne Wismutzusatz.

Die photometrische Bestimmung von Kupfer in Aluminium-Legierungen mit Natriumdiäthyldithiocarbamat wird von E. C. Mills und S. E. Hermon[1] gegenüber der von L. H. Williams[2] vorgeschlagenen Methode mit Tetraäthylenpentamin für Reihenuntersuchungen von Aluminiumlegierungen als durchaus brauchbar bezeichnet. Störungen durch Nickel können durch genügende Ammoniakkonzentration in unschädlichen Grenzen gehalten werden. Die Fehler betragen etwa 1—2% des Kupfergehaltes.

0,1 g der Aluminium-Legierung, die außer Kupfer auch Nickel und Eisen enthalten kann, löst man in 10 ml Königswasser (Salzsäure:Salpetersäure 1:1) und dampft bis fast zur Trockene ein, um den Säureüberschuß zu entfernen. Nach Verdünnen und Filtrieren in einem 200 ml-Kolben pipettiert man 10 ml-Anteile, entsprechend 5 mg Legierung, i einem 100 ml-Kolben, fügt 10 ml 30%ige wäßrige Citronensäurelösung, 20—21 ml Ammoniaklösung (D 0,880) unter Kühlung auf 20°, sodann 5 ml frisch bereiteter 1%iger wäßriger Gummiarabicum-Lösung und 10 ml 0,1%iger wäßriger Natriumdiäthyldithiocarbamatlösung hinzu und füllt mit Wasser auf 100 ml auf. Man mißt unmittelbar nach Erscheinen der Farbe im Absorptiometer mit 4 cm-Küvette unter Verwendung von Ilford Violettfilter Nr. 601 gegen Blindlösung. H. Zellner.

Das Bestimmungsverfahren von Bleioxyd in Gegenwart von Blei, das R. M. Black[3] für die Untersuchung von Bleikrätzen empfiehlt, beruht auf der Umsetzung zwischen PbO und Ammoniumsalzen. Es entsteht eine dem PbO äquivalente Menge an NH_3, die nach der üblichen Destillationsmethode ermittelt werden kann. Bleimetall macht kein Ammoniak frei. Von dem Ammoniumsalzen reagiert Ammoniumchlorid am besten, es gibt aber bei der Wasserdampfdestillation geringe Mengen NH_3 ab, die durch Blindversuch ermittelt und in Abzug gebracht werden müssen. Die abgespaltene NH_3-Menge ist abhängig von der Konzentration des NH_4-Salzes und der Zeit; sie ist anfangs stärker, daher muß die Destillationszeit genau innegehalten werden. — Bei sehr bleireichen Krätzen empfiehlt sich vor der eigentlichen Umsetzung mit NH_4-Salzen eine Amalgamation durch Erhitzen mit Hg im Vacuum

[1] Analyst (Lond.) **76**, 317 (1951). High Duty Alloys Ltd., Slough, Bucks.

[2] Analyst **75**, 425 (1950); vgl. diese Z. **133**, 296 (1951).

[3] Analyst (Lond.) **76**, 208 (1951). British Insulated Callender's Cables Ltd., 38, Wood Lane, Shepherds Bush, London, W. 12.

oder O_2-freiem Stickstoff, wobei das Oxyd als Schaum auf die Oberfläche tritt und leicht angegriffen wird. — Man amalgamiert 1 g Krätze mit 5 ml Hg im Destillierkolben durch schwaches Erhitzen im N_2-Strom, gibt nach Abkühlung 20 ml wäßrige Ammoniumchloridlösung zu (270 g NH_4Cl im Liter), erhitzt zum Sieden, leitet 15 min Wasserdampf durch und fängt das übergehende NH_3 in 25 ml vorgelegter 2%iger Borsäure-Lösung auf. Geeignet ist jeder Apparat zur Mikro-NH_3-Destillation nach PREGL. — Im Destillat titriert man mit 0,1 n Salzsäure gegen einen Bromkresolgrün-Methylrot-Mischindicator zu einem scharfen Endpunkt, der auf 0,05 ml 0,01 n Säure reproduzierbar ist. 1 ml 0,1 n Salzsäure entspricht 0,0112 g PbO. Der im Blindversuch nach 15 min Destillationsdauer von 20 ml NH_4Cl ermittelte Säureverbrauch ist abzuziehen. Das Verfahren gibt nur gute Werte, wenn mehr als 10 mg PbO zugegen sind, es ist daher für die Bestimmung von geringen PbO-Gehalten z. B. im Metall ungeeignet. W. GEILMANN.

Für die Mikrobestimmung von Chrom in Katgut (Darmsaiten für chirurgische Zwecke) verwenden H. V. WEISS, V. E. SILER und P. R. BUECHLER[1] eine Modifikation der Diphenylcarbazidmethode. Zur Oxydation des Chroms dient Perchlorsäure. Um Verluste durch Verflüchtigung als CrO_2Cl_2 zu vermeiden, wird die Temperatur unter der Siedetemperatur der konstant siedenden (70—72%igen) Perchlorsäure gehalten, aber doch hoch genug, um eine vollständige Oxydation zum sechswertigen Chrom zu gewährleisten.

Reagenzien: Pufferlösung p_H 1,6: 250 ml 0,2 n KCl-Lösung werden mit 150 ml 0,2 n Salzsäure gemischt und auf 1000 ml aufgefüllt. Diphenylcarbazidlösung. Man löst 0,25 g Diphenylcarbazid in Aceton-Wassergemisch (1 : 1). Die Lösung soll täglich frisch zubereitet und vor Licht geschützt werden.

Arbeitsvorschrift: Um vergleichbare Resultate zu erhalten, wird das in 2,5 cm lange Stücke zerschnittene Untersuchungsmaterial in einen Raum mit konstanter Temperatur und Feuchtigkeit gebracht und nach Erreichen des Gleichgewichts gewogen. Zur Bestimmung absoluter Chromgehalte trocknet man 18 Std lang bei 70° C im Vacuum und wägt. Die eingewogene Probe erhitzt man in einem Reagensglas (12 × 75 mm) vorsichtig mit 2 Tropfen konz. Schwefelsäure und 4 Tropfen konz. Salpetersäure bis Verkohlung eintritt. Nach dem Abkühlen gibt man 1 Tropfen 30%iges Wasserstoffperoxyd zu, erhitzt zum Sieden, kühlt ab und gibt nochmals einen Tropfen Wasserstoffperoxyd zu. Gewöhnlich muß diese Operation bis zur vollständigen Lösung dreimal durchgeführt werden. Anschließend verbleibt die Probe noch eine halbe Stunde auf der Heizplatte, um die Reste Wasserstoffperoxyd zu zerstören. Man läßt abkühlen, gibt 2 Tropfen 70—72%ige Perchlorsäure zu und taucht das Reagensglas 15 min lang ungefähr 15 mm tief in ein Temperaturbad von 200° C ± 2° C. Hierauf kühlt man rasch, spült mit etwa 10 ml Wasser in ein 25 ml-Meßkölbchen, kocht einige Minuten, um das freigemachte Chlor zu entfernen, kühlt ab, setzt 1 Tropfen konz. Phosphorsäure, 10 ml Pufferlösung und 1 ml Diphenylcarbazidlösung zu und füllt zur Marke auf. Zur Farbentwicklung wartet man 15 min und mißt dann die Lichtdurchlässigkeit in einem Colorimeter.

Zur Herstellung der Eichkurve dienen Chromatlösungen mit Chromgehalten von 0,0036—0,0108 mg, die man mit einem Überschuß an Natriumthiosulfat reduziert und dann wie oben beschrieben weiterbehandelt. Man mißt gegen gleichartig behandelte Blindlösungen. Die durchschnittliche Abweichung vom Mittelwert der einzelnen Konzentrationen betrug 1,7%. Chromfreies Katgut ergab den gleichen Wert wie der Blindversuch. H. SCHMIDT.

---

[1] Analytic. Chemistry **23**, 797 (1951). Depart. of Surgery, Univ. of Cincinnati, Cincinnati, Ohio.

Über die gravimetrischen, gasometrischen und maßanalytischen Methoden zur Bestimmung von gebundenem Kohlendioxyd, besonders in *landwirtschaftlichem und biologischem Material*, geben J. TINSLEY, T. G. TAYLOR und J. H. MOORE[1] eine kritische Übersicht. Zur Ermittlung von Carbonatkohlenstoff in solchem Material empfehlen die Verfasser folgendes von ihnen erprobte maßanalytische Verfahren: Die Entwicklung und Absorption von CO_2 erfolgt in einer vereinfachten VAN SLYKE-Apparatur. Für Kohlendioxydmengen bis zu 10 mg verwendet man einen dickwandigen 200 ml-ERLENMEYER-Kolben aus Pyrexglas, der mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen versehen ist. Durch die Bohrung führt eine kurze Capillare, mit der ein durch einen Schraubenquetschhahn abklemmbarer Vacuumschlauch verbunden ist. In die Flasche pipettiert man 10—25 ml Zersetzungssäure (etwa 3 n Perchlorsäure; für Knochensubstanz verwendet man n Salzsäure oder Trichloressigsäure) und führt zwei 19 mm weite Röhrchen ein, ein umkippbares 60 mm langes, das etwa 2 g der trockenen gepulverten Probe enthält und ein nicht umkippbares 80 mm langes, das 5 ml 0,05—0,1 n carbonatfreier Natronlauge enthält und zur Absorption des zu entwickelnden Kohlendioxyds dient. Das kürzere Röhrchen muß zunächst aufrecht bleiben, was man durch Neigen der Flasche leicht erreicht. Unmittelbar nach Einführen des Absorptionsröhrchen schließt man die Flasche an die Saugpumpe an und evakuiert solange, bis kleine Bläschen in der Absorptionslösung entstehen. Dann klemmt man den Vacuumschlauch mittels des Schraubenquetschhahnes gasdicht ab, neigt die Flasche, so daß das Proberöhrchen umkippt, schwenkt gut um und läßt zur vollständigen Absorption des Kohlendioxyds 18 Std stehen. Sind große Probemengen einzuwägen, wie das bei niedrigem Carbonatgehalt nötig ist, dann vertauschen Probe und Zersetzungssäure ihre Plätze, das heißt, man bringt die Probe auf den Flaschenboden und die Zersetzungssäure in das kurze Röhrchen (man verwendet in diesem Fall nur 5 ml Säure). Trockenes Material, wie Futtermittel, durchfeuchtet man zunächst mit kohlendioxydfreiem Wasser. Andererseits neigen feuchte Proben, wie Darminhalt von Versuchstieren, dazu, bei der Evakuierung Kohlendioxyd abzugeben. In diesem Fall verhindert man durch Zugabe von carbonatfreier Lauge zur Probe Kohlendioxydverluste. Ist mehr als 10 mg Kohlendioxyd zu erwarten, wie bei der Behandlung von Böden oder kalkigem Material, dann verwendet man zur Gasentwicklung 500 ml-Saugflaschen mit angeschmolzenem Seitenarm. Die Dimensionen der beiden einzuführenden Röhrchen sind entsprechend größer, nämlich 25 mm Durchmesser bei einer Länge von 51—75 mm für das kleinere und 127 mm Länge für das größere Röhrchen. Man wägt 0,5—5 g Probe in die Flasche ein, füllt die kleinere Röhre mit 10—20 ml Zersetzungssäure, die größere mit 20 ml carbonatfreier 0,2 n Natronlauge, verschließt die Flasche nach Einbringen der Röhrchen mit einem gasdicht schließenden, nicht durchbohrten Gummistopfen, evakuiert durch den Seitenarm und verfährt im übrigen wie zuvor angegeben. Nach Beseitigung des Vacuums schreitet man sofort zur Titration. Um CO_2-Aufnahme aus der Luft und CO_2-Verluste während des ersten Teils der Titration zu $NaHCO_3$ zu verhindern, bedeckt man die Absorptionslösung mit 1—2 ml Petroläther. Zur Sicherheit setzt man für jede Versuchsserie Blindproben an. —

Zur Titration[2] gibt man in das 5 ml Absorbens enthaltende Röhrchen 4 Tropfen Thymolblauindicator (1 g Thymolblau verreibt man mit 21,5 ml 0,1 n Natronlauge

[1] Analyst (Lond.) **76**, 300 (1951). Dept. of Agric. Chem., The University Reading.

[2] Vgl. R. B. WARDER, Chem. News **43**, 228 (1881); vgl. diese Z. **21**, 102 (1882); H. T. BROWN und F. ESCOMBE, Phil. Trans. B **193**, 223 (1900); A. A. BENEDETTI-PICHLER, M. CEFOLA und B. WALDMAN, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **11**, 327 (1939); vgl. diese Z. **121**, 359 (1941); W. M. SHAW und W. H. MACINTIRE, J. Ass. Off. Agric. Chem. **26**,357 (1943).

und verdünnt auf 1 l) und titriert mit Salzsäure von passender Normalität aus 5 ml-Quetschhahnbüretten, deren capillare Glasspitze bis auf den Boden des Absorptionsröhrchen taucht und zum Umrühren dient. Man läßt die Säure in kleinen Anteilen zufließen, bis der Indicator nach Grün umzuschlagen beginnt. Die letzten Tropfen läßt man im Zeitabstand von mindestens 1 min aufeinander folgen, wobei man den Farbton des Titrates mit dem von Standardpufferlösungen vergleicht, die die p_H-Werte 8,2 bzw. 8,3 besitzen und gleiches Volumen und gleichen Indicatorgehalt wie die Absorptionslösung haben. Liegt der Farbton des Titrates zwischen den Farbtönen der beiden Pufferlösungen, dann ist das Ende der ersten Titration erreicht. Man fügt nun 2 Tropfen eines Mischindicators (er enthält 0,2 g Methylorange und 0,28 g Xylencyanol FF in 100 ml 50%igem Äthanol) zu und titriert bis auf den Farbton eines Standardpuffers von p_H 3,8, der die gleiche Indicatormenge und das gleiche Volumen wie das Titrat besitzt. Aus der zur zweiten Titration nötigen Säuremenge berechnet man Kohlendioxyd. Die erste Titration kann zu Kontrollzwecken dienen, wenn man genau gemessene Mengen Absorptionslösung verwendet hat. Zur Titration der Absorptionslösung in dem 127 mm langen Röhrchen verwendet man 10 Tropfen Thymolblaulösung und 5 Tropfen Mischindicator. Die Verfasser haben das Verfahren außer an Knochen- und Bodenproben an reinen Natriumcarbonatlösungen geprüft. Von 1—10 mg Na_2CO_3 wurden 100,2—100,7% bei Benutzung der kleinen Flasche und von 12,5—82,5 mg Na_2CO_3 99,2—100,4% bei Benutzung der größeren Flasche wiedergefunden. R. Lang.

Die colorimetrische Methode der Phosphorsäurebestimmung von Kitson und Mellon[1] ist nach E. Rauterberg und Hannelore Ossenberg-Neuhaus[2] für agrikulturchemische Zwecke gut brauchbar. Die Methode beruht darauf, daß in einer sauren Phosphatlösung nach Zugabe von Ammoniumvanadat und Ammoniummolybdat ein Vanado-Phospho-Ammoniummolybdat, $PO_4(NH_4)_3VO_3(NH_4)$ 16 MoO_3, entsteht, das 1,25% Phosphor und 2,10% Vanadin enthält. Die Verbindung löst sich mit gelber Farbe, die gemessen wird. — Ausführung: In einem 100 ml-Meßkolben werden zu 20 ml einer neutralen Phosphatlösung 10 ml HNO_3 (1 Teil konz. HNO_3 und 2 Teile H_2O), 10 ml Ammoniumvanadatlösung (2,5 g Ammoniumvanadat NH_4VO_3 in 500 ml siedendem H_2O gelöst, nach Abkühlen mit 20 ml HNO_3 angesäuert und mit H_2O auf 1000 ml verdünnt) und 10 ml 5%iger wäßriger Ammoniummolybdatlösung gegeben und mit H_2O auf 100 ml aufgefüllt. Die angegebene Reihenfolge der Zugabe ist einzuhalten. Die Intensität der Gelbfärbung wird entweder einige Stunden nach dem Auffüllen oder am nächsten Tag gemessen.

Nach den Versuchen von Rauterberg und Ossenberg-Neuhaus macht es nichts aus, wenn von den Reagenzien Salpetersäure und Molybdat 10 oder 20% mehr oder weniger angewendet werden als der Arbeitsvorschrift entspricht. Steigerung der Vanadatmenge um mehr als 10% bewirkt eine Vertiefung der gelben Farbe. Eisen, Mangan, Kieselsäure, Chlorid, Sulfit, Oxalat, Citronensäure, Perchlorsäure usw. stören nicht, wenn sie nicht in allzu großen Mengen vorhanden sind. Die gelbe Farbe bleibt mindestens eine Woche lang unverändert. Es werden ungefähr die gleichen Mengen Phosphorsäure erfaßt, die auch bei den üblichen Makromethoden der Phosphatbestimmung zur Bestimmung kommen. Das Verfahren ist demnach gegen zufällig vorhandene Phosphatspuren u. dgl. unempfindlich und dies ist ein großer Vorteil gegenüber den Mikromethoden der Phosphatbestimmung.

W. Grütz.

[1] Kitson, R. E., und M. S. Mellon, Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **16**, 379 (1944); vgl. auch diese Z. **129**, 440 (1949).

[2] Z. Pflanzenernährg. **53**, 149 (1951). Institut für Pflanzenernährung, Bodenchemie u. Bodenbiologie, Berlin-Dahlem.

Für die Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes in pflanzlichem Material und im Boden verwenden J. Th. L. B. Rameau und J. ten Have[1] die Molybdänblaumethode mit Metol als Reduktionsmittel. Versuche, Metol durch Hydrochinon zu ersetzen, bewährten sich nicht. Bezüglich der Stabilität der Blaufärbung wurde festgestellt, daß die Farbmessung nach einer Wartezeit von 15 min erfolgen kann, in welchem Zeitpunkt die Extinktion den größten Wert aufweist. Der für die Haltbarkeit der Färbung geeignetste p_H-Bereich liegt im Falle pflanzlichen Materials zwischen 2,5 und 3,5, für den Boden zwischen 2,0—2,5, während für die Ausbildung der Blaufärbung p_H 0,7—1,0 am günstigsten ist. Die erforderlichen Reagenzien und die Eichlösung werden nach den Angaben von K. C. Scheel[2] bereitet mit den Abweichungen, daß 500 ml der Scheelschen Reduktionslösung mit Wasser auf 1 l verdünnt werden und daß zur Herstellung von 1000 ml Molybdatlösung statt 500 ml 10 n Schwefelsäure nur 375 ml verwendet werden.

Arbeitsvorschrift: Man erhitzt 2 g pflanzliches Material oder 2—5 g der Bodenprobe mit 20 ml einer Mischung von gleichen Volumteilen Salpetersäure (65%ig) und Schwefelsäure (D 1,84) zuerst mit kleiner, nach dem Abklingen der heftigen Reaktion mit voller Flamme. Wenn der Inhalt des Kolbens dunkel gefärbt ist, setzt man noch etwa 10 Tropfen 65%ige Salpetersäure zu. Leicht entzündliches Material, wie Stroh und Heu, ist vor dem Aufschluß mit 1 ml Wasser zu befeuchten. Nach Abkühlung verdünnt man mit 20 ml Wasser, vertreibt die nitrosen Gase durch Eindampfen, verdünnt im 100 ml- oder 200 ml-Meßkolben zur Marke und filtriert. 10ml des Fltrates gibt man in einen 100 ml-Meßkolben und fügt 35 ml Wasser, 10 ml Reduktionslösung und 10 ml Molybdatlösung zu. Nach 15 min setzt man 20 ml Natriumacetatlösung zu und füllt mit Wasser zur Marke auf. Für jede Untersuchungsreihe setzt man eine Leerprobe mit den Reagenzien sowie eine Vergleichsprobe mit 10 ml Phosphatlösung (enthaltend 0,5 mg P_2O_5) an. Photometriert wurde von den Verfassern mit dem Pulfrich-Photometer (Filter S 61) gegen Wasser. Der Extinktionskoeffizient einer Lösung mit 1 mg P_2O_5 je 100 ml wurde zu 0,420 bestimmt. Wenn auf 100 ml aufgefüllt wurde, findet man Prozent $P_2O_5 = 2{,}38\ (E—E_0)/d.\ p$, wenn auf 200 ml aufgefüllt wurde gilt Prozent $P_2O_5 = 4{,}76\ (E—E_0)/d.\ p.$ In den Formeln bedeuten E die Extinktion der Probe mit p g Einwaage, d die Schichtdicke in cm und E_0 die Extinktion der Leerprobe. Das Verfahren liefert mit dem gravimetrischen Standardverfahren von N. von Lorenz[3] gut übereinstimmende Werte. H. Freytag.

Die Bestimmung von β-Carotin in Pflanzensubstanzen erreichten F. Stitt, E. M. Bickoff, G. F. Bailey, C. R. Thompson und S. Friedländer[4] durch eine schnelle spektrophotometrische Methode. Bisher wurde das β-Carotin, das hauptsächlich aus einer Mischung von stereoisomeren Neo-β-Carotin-B, allen Trans-Formen und Neo-β-Carotin-U besteht, mit Hilfe einer chromatographischen Adsorptionsanalyse getrennt und ermittelt. Eine spektrophotometrische Analyse einer Lösung von drei Stoffen, die Licht nach dem Beerschen Gesetz absorbieren, erfordert die Absorptionsmessung in drei verschiedenen Wellenlängen sowie die Messung der Absorptivität der reinen Verbindungen in den betr. Wellenlängen. Reduziert man die Meßwerte auf die gleiche Wegstrecke (1 cm) und gleiche Verdünnung, so erhält man folgende Gleichungen:

---

[1] Chem. Weekbl. **1951**, 1005 (1951). Landbomoproefstation en Bodemkundig Inst. T. N. O. Groningen.

[2] Diese Z. **105**, 256 (1936).

[3] Landw. Versuchsstat. **55**, 183 (1901).

[4] J. Assoc. Off. agricult. Chemists **34**, 460 (1951). Western Regional Research Laboratory, Albany, Calif.

$A_1 = \alpha_{b_1}B + \alpha_{t_1}T + \alpha_{u_1}U$; $A_2 = \alpha_{b_2}B + \alpha_{t_2}T + \alpha_{u_2}U$; $A_3 = \alpha_{b_3}B + \alpha_{t_3}T + \alpha_{u_3}U$

wobei A die Absorptionsmessungen (optischen Dichten) bei den Wellenlängen 1, 2, 3, B, T und U die Konzentrationen von Neo-B, den Trans-Formen und Neo-U in mg pro Liter sind, und α die Absorptivität der reinen isomeren Verbindungen b, t oder u bei den betr. Wellenlängen bedeutet. Wird die Gleichung nach B, T oder U aufgelöst, so ist:

$$B = C_{b_I}A_1 + C_{b_2}A_2 + C_{b_3}A_3;\ T = C_{t_1}A_1 + C_{t_2}A_2 + C_{t_3}A_3;$$
$$U = C_{u_1}A_1 + C_{u_2}A_2 + C_{u_3}A_3$$

wobei C der entsprechende algebraische Faktor von den α-Werten der Gleichung I ist (siehe Tabelle).

Die größte Genauigkeit wird erreicht, wenn die Wellenlängen so gewählt werden, daß jeweils eine der Verbindungen bei einer Wellenlänge verhältnismäßig stark absorbiert. Eine Quecksilberbogenlampe ist als Lichtquelle vorteilhaft, da sie Fehler bei der Wellenlängeneinstellung herabsetzt, doch ist sie nicht so stabil wie ein Wolframfaden. Es wurden daher für das Beckman-DU-Spektrophotometer drei Wellenlängensätze ausgearbeitet, die für die Analyse besonders günstig sind, I: 340, 470; 491,6 mμ, wenn sowohl eine Quecksilberlampe als auch ein Wolframfaden als Lichtquelle dient, II: 334,1; 435,8; 491,6 mμ für die Quecksilberlampe allein und III: 340; 470; 490 mμ, wenn ein Wolframfaden allein benutzt wird. Aus kristallisierten β-Carotinverbindungen wurden die betr. isomeren Formen isoliert und in verschiedenen Mischungsverhältnissen untersucht, wobei die Ergebnisse aus der spektrophotometrischen Analyse und der chromatographischen Adsorption gut übereinstimmten und genügende Genauigkeit aufwiesen. Mit Hilfe dieser Standardlösungen wurde der Faktor C für die Gleichung 2 aufgestellt:

Tabelle:

Wellenlängensatz mμ	I			II			III		
	340	470	491,6	334,1	435.8	491,6	340	470	490
β	20,131	— 3,580	3,305	21,542	— 3,266	2,434	20,307	— 3,636	2,969
T	3,834	— 5,971	16,395	6,806	— 5,674	15,065	4,708	— 6,244	14,729
U	—18.731	13,766	—19,267	—25,377	13,007	—16,160	—19,757	14,087	—17,308

Die Arbeitsvorschrift für Luzerneextrakte wird wie folgt angegeben: 25 g Luzernemehl werden mit 100 ml Isooctan 15 min im Dunkeln behandelt. Diesen Extrakt schickt man durch eine 2 × 10 cm Säule mit Magnesiumhydroxyd, um das Chlorophyll und Xanthophyll abzutrennen. Mit 500 ml Isooctan werden die Verunreinigungen ausgewaschen und dann das adsorbierte Carotin mit einer Lösung von 10% Aceton in Isooctan ausgewaschen. Das Aceton wird durch 5maliges Waschen mit der gleichen Menge Wasser entfernt, die Flüssigkeit mit Isooctan zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt und aliquote Teile gemessen. Diese Methode kann für β-Carotin-haltige Extrakte jeglicher Herkunft angewendet werden, man muß jedoch jedesmal ein Verfahren ausarbeiten, das die Extrakte von störenden Begleitstoffen trennt. Der Analysengang nimmt etwa 30 min in Anspruch.

W. Grütz.

Eine Schnellmethode zur Humusbestimmung in Böden von E. R. Graham[1] wurde von E. Rauterberg und H. Sandhoff[2] geprüft. Es wurde folgende Arbeitsvorschrift entwickelt: In einen 200—300 ml-Erlenmeyer wird eine höchstens

[1] Soil Sci. **65**, 181 (1948).

[2] Z. Pflanzenernähr. **55**, 15 (1951). Inst. f. Pflanzenernährung u. Bodenchemie, Berlin-Dahlem; Techn. Univ. Berlin-Charlottenburg.

50 mg organischer Substanz entsprechende Menge Boden eingewogen. Dazu pipettiert man 10 ml n $K_2Cr_2O_7$-Lösung, gibt aus einer Bürette 10 ml H_2SO_4 (1,84) zu und schüttelt 15 sec. Nach 10 min wird mit 130 ml H_2O verdünnt und über Nacht stehen gelassen, dann im Universalcolorimeter von Dr. Lange (Rotfilter) gemessen. Die Einstellung des Nullpunktes und des 100-Wertes erfolgt mit einer „Blindflüssigkeit" von 10 ml n $K_2Cr_2O_7$, 10 ml H_2SO_4 (1,84) und 130 ml H_2O. Die Menge der Humusstoffe ergibt sich aus einer Eichkurve, die mit gewogenen Mengen (bis 60 mg) Huminsäure aufgestellt wird. Die Methode arbeitet schnell und billig und liefert brauchbare Resultate. W. Grütz.

Zur Untersuchung der Sulfonierungsprodukte bituminöser Schieferöle („Ammonium sulfobituminosum") schlägt B. Reichert[1] eine Reihe von Methoden zwecks Aufnahme in ein künftiges D.A.B.7 vor. *Trockenrückstand.* 3 g Substanz erhitzt man zunächst unter häufigem Durchrühren mit einem Glasstab 6 Std auf dem Dampfbad, dann im Trockenschrank bei 103—105° so lange, bis zwei im Abstand von 1 Std aufeinander folgende Wägungen um nicht mehr als 3 mg differieren. — *Gesamtammoniak.* 2,5 g Substanz löst und verdünnt man mit warmem Wasser unter Zusatz von 200 ml gesättigter Kochsalzlösung in einem Meßkolben auf 250 ml und filtriert nach kurzem Stehen durch ein gehärtetes Filter. 100 ml Filtrat versetzt man mit 25 ml neutralisierter Formaldehydlösung (Indicator Phenolphthalein) und titriert mit 0,1 n Kalilauge bis zur schwachen Rosafärbung. — *Ammoniumsulfat* (Sulfatschwefel). 3 g Substanz löst man in Wasser und verdünnt unter Zusatz von 200 ml Eiweißlösung (50 g Casein nach Hammarsten in 200 ml Wasser + 20 ml Natronlauge + 5 ml Formaldehyd) und (jeweils unter Umschütteln) mit 3mal 10 ml verdünnter Salzsäure in einem Meßkolben auf 500 ml, filtriert und fällt in 200 ml Filtrat auf die übliche Weise in der Siedehitze das Sulfat mit einer Lösung von 1,2 g Bariumchlorid in 10 ml Wasser. Subtrahiert man das im Ammoniumsulfat enthaltene Ammoniak vom Gesamtammoniak, dann erhält man das an Sulfoxyl gebundene Ammoniak, das im Verhältnis 32,06 : 17,03 umgerechnet den Gehalt an *Sulfoxylschwefel* ergibt. — *Gesamtschwefel.* 0,15 g Substanz schließt man unter Zusatz von 30 ml Wasser mit 5 g Kaliumchlorat und 30 ml 65%iger Salpetersäure auf, verdampft die überschüssige Salpetersäure, bis eine Salzschmelze übrig bleibt, dampft 2mal mit je 20 ml konz. Salzsäure ab, löst in heißem Wasser und fällt mit 1,2 g Bariumchlorid das Sulfat. — Zieht man vom Gesamtschwefel den Sulfatschwefel und den Sulfoxylschwefel ab, dann erhält man den *Sulfidschwefel.* — *„Sulfon".* 10 g Substanz verdünnt man mit 10 ml Wasser, schüttelt 6mal mit je 10 ml Äther aus und bestimmt den Ätherrückstand, zuletzt nach dem Trocknen im Trockenschrank bei 100°, bis zwei Wägungen nach je 1 Std nicht mehr als 2% Gewichtsverlust anzeigen. Den Schwefel im Sulfon bestimmt man im Extraktionsrückstand wie den Gesamtschwefel. F. Neumann.

Schädlingsbekämpfungsmittel. *DDT auf der Oberfläche von Weizenkörnern* bestimmen V. I. Vaškov, T. P. Kazakova, N. A. Sazonova und N. D. Suchareva[2] auf Grund der Verfärbung der benzolischen Lösung von nitriertem DDT bei Zugabe von alkoholischer Lauge. Der Ton und die Intensität der Färbung sind abhängig von der DDT-Menge. Die Farbe ändert sich von Hellblau bei 0,05 g DDT über Dunkelblau bis Rot bei 1—2 mg DDT. Der benzolische Extrakt des nicht mit DDT gespritzten Weizenkorns verfärbt sich bei Zugabe von Lauge von Gelb nach Orange. — Man schüttelt 50 g Körner eine min mit 50 ml Äther, filtriert die ätherische Lösung, wäscht die Körner mit 10 ml Äther und engt die erhaltene Lösung ein. Der Rückstand wird mit 3 ml Nitriergemisch, bestehend aus 1,5 Vol.-Teilen Salpetersäure

[1] Arzneimittel-Forsch. **1**, 379 (1951).

[2] Gig. i. San. (Hygiene u. Sanitätsw.) H. **6**, 53 (1951). [Russisch.]

(D = 1,49—1,50) und 1 Vol.-Teil Schwefelsäure (D = 1,84), bei 120° 3 min erwärmt. Nach Abkühlen werden 8 ml Wasser zugegeben, das Gemisch wird in einen Scheidetrichter übergeführt, mit 3 ml Benzol geschüttelt, die benzolische Schicht getrennt und mit 2 ml n alkoholischer KOH-Lösung versetzt. Die entstehende Färbung wird mit gleichartig behandelten Standardlösungen verglichen. Die Farbintensität erreicht nach 3 min ihr Maximum und die Färbung ist 30 min beständig. Die Beständigkeit wird aber durch Wasserspuren stark beeinflußt. Nach der angeführten Methode ist es leicht, 0,1—1,0 mg DDT auf der Oberfläche von 50 g Weizen mit einer Genauigkeit von 0,2 mg zu bestimmen. Bei mehr als 1 mg DDT werden zu starke Färbungen erhalten, die schwer vergleichbar sind. — Neben der chemischen Methode führen die Verf. eine biologische Methode zur Bestimmung von DDT an. Man bringt in ein 10 Liter Glasgefäß 500 g Körner, welche vorher leicht mit Zucker bestreut werden, und bestäubt dann die Körner mit einer bestimmten Menge DDT. Es werden danach 30—50 Fliegen in das Glas gebracht und dasselbe mit Mull verbunden. Nach 24 Std werden die toten Insekten gezählt. Es wurde gefunden, daß bei 10—5—1—0,5—0,25 mg DDT je 100 g Korn ein 100%iger Ausfall der Fliegen eintrat. Bei 0,1 mg DDT betrug der Ausfall der Fliegen 70—80%, bei 0,05 mg 40—50%, bei 0,02 mg 25—30%, bei 0,01 mg 12%. A. Trofimow.

J. E. Fahey und H. W. Rusk[1] verglichen drei bekannte chemische Verfahren in bezug auf ihre Eignung zur *Bestimmung von DDT-Rückständen auf Mais*, nämlich a) die titrimetrische Bestimmung des mit Na und Isopropanol abgespaltenen Gesamt-Chlors[2], b) die colorimetrische Methode von M. S. Schechter und H. L. Haller[3] und c) die colorimetrische Methode von H. A. Stiff und J. C. Castillo[4]. Die Stiff-Castillo-Methode erwies sich als schnellste und einfachste, dabei aber auch als fast ebenso genau und zuverlässig wie die Schechter-Haller-Methode. Diese ist von allen die genaueste, aber durch ihre Langsamkeit und Umständlichkeit für Reihenuntersuchungen weniger geeignet. Die Gesamtchlorbestimmung kommt für Serienanalysen in Betracht, doch ist sie besonders bei geringen Mengen DDT (unter 4 Teilen je Million) ziemlich ungenau, ferner unter allen Umständen weniger spezifisch als es die colorimetrischen Verfahren sind. Entscheidet man sich trotzdem für die Chlorbestimmung, so sollte man nicht unter 2 mg DDT in der Einzelbestimmung haben. Außerdem wird die elektrometrische Titration mit 0,008 n $AgNO_3$ an Stelle der Volhard-Titration empfohlen. Mengen unter 0,4 mg% DDT im Material lassen sich so nicht mehr bestimmen. Die Eichkurve der Schechter-Haller-Methode umfaßt den Bereich von 20—250 μg DDT; sie gestattet noch 0,1 mg% genau zu bestimmen, darunter liegende Mengen mit verminderter Genauigkeit. Die Eichkurve der Stiff-Castillo-Methode umfaßt 25—300 μg; 0,025 mg% lassen sich noch hinreichend genau bestimmen.

Außer diesen Ergebnissen des Methodenvergleichs enthält die Arbeit genaue Vorschriften über die Isolierung der DDT-Rückstände aus Mais, die Entfärbung der Extrakte und die Beschreibung einer zuverlässigen, genauen und raschen Arbeitsweise für die Stiff-Castillo-Methode. Zur Extraktion dient thiophenfreies Benzol, mit dem die Probe in verschließbaren Gefäßen auf geeigneten Geräten[5] 2 Std geschüttelt wird. Grüne Pflanzen erfordern 1—2 ml Benzol je Gramm, trockene

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1826 (1951). USDept. of Agric., Vincennes, Ind.

[2] Vgl. Wichmann, H. J., Patterson, W. J., Clifford, P. A., Klein, A.K., und Claborn, H. V., J. Assoc. Offic. Agr. Chemists **29**, 188 (1946).

[3] J. Amer. Chem. Soc. **66**, 2129 (1944).

[4] Science **101**, 440 (1945).

[5] Vgl. Fahey, J. E., Cassil, C. C., und Rusk, H. W., J. Assoc. Offic. Agric. Chemists **26**, 150 (1943).

Pflanzen 5 ml oder mehr je Gramm. Der störende Einfluß der grünen, braunen oder gelben Färbung der Auszüge wird bei der elektrometrischen Titration ausgeschaltet; für die colorimetrischen Verfahren muß die störende Farbe durch Attapulgus-Ton entfernt werden. Hierzu schüttelt man das Doppelte des für die Einzelbestimmung vorgeschenen Extrakt-Anteiles im gut verstopften Rohr 1—2 min mit 4 g Ton je 25 ml Lösung und pipettiert den erforderlichen Anteil nach Absetzen sehr sorgfältig ab. Auch 12 g Adsorbens je 25 ml geben noch keine DDT-Verluste. Tierkohle wirkt ebenfalls gut, setzt sich aber schlecht ab. Die Technik der von den Verfassern beschriebenen STIFF-CASTILLO-Methode gleicht in fast allen Punkten der von H. V. CLABORN[1] für die Analyse von DDT-Rückständen auf Äpfeln angegebenen. Ein Analytiker kann nach dem Verfahren mindestens 80 Analysen von Extraktproben an einem Tag durchführen. Das Reagens (Xanthydrol-Pyridin-KOH) ist nur 2 Std haltbar. Es wird daher empfohlen, jeweils 350 ml Reagens zu bereiten und damit einen Satz von 1 Blindwert, 7 Standardwerten sowie 3 × 8 Proben zu analysieren, was in 2 Std bequem möglich ist. Mit jedem neuen Reagens-Ansatz wird stets eine neue Eichkurve aus 7 Werten angelegt. W. FISCHER.

G. DOWNING und L. B. NORTON[2] modifizierten die Methode von M. S. SCHECHTER und Mitarb.[3] *für die colorimetrische Bestimmung von DDT-Rückständen auf Pflanzenmaterial.* Die Extraktion des pflanzlichen Materials wird in der üblichen Weise mit Benzol durchgeführt. Von der erhaltenen Extraktionslösung pipettiert man einen aliquoten Teil in ein 150 × 20 mm-Rohr, dunstet die Lösung mit Hilfe eines Luftstromes bei Zimmertemperatur ein, versetzt den Rückstand zur Vertreibung letzter Benzolspuren mit 5 ml Alkohol oder Chloroform und verdampft das Lösungsmittel in gleicher Weise. Die Nitrierung des DDT-haltigen Rückstandes erfolgt nach dem von P. A. CLIFFORD[4] vorgeschlagenen modifizierten Verfahren. Nach Beendigung der Nitrierung verdünnt man das abgekühlte Nitriergemisch mit 10 ml kaltem, destilliertem Wasser und gießt die Flüssigkeit unter Nachwaschen mit 5 ml kaltem Wasser in eine Glasstopfenflasche von 60 ml Inhalt, die genau 15 ml thiophenfreies Benzol als Lösungsmittel für die Nitroverbindung enthält. Man schüttelt 5—10 min auf der Schüttelmaschine, unterbricht den Schüttelvorgang aber einige Male, um Emulsionsbildung zu verhindern. Nach Scheidung der Flüssigkeiten wird die untere wäßrige Schicht unter Verwendung eines zu einer feinen Spitze ausgezogenen Glasrohres mit einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Die in der Flasche zurückbleibende Lösung der Nitroverbindung in Benzol versetzt man mit 10 ml 5%iger Natronlauge, schüttelt 2 min, saugt nach Trennung der Schichten die alkalische Flüssigkeit ab und wiederholt den Vorgang mit weiteren 10 ml 5%iger Natronlauge. Der gewaschene Benzolextrakt wird mit 3—5 g wasserfreiem Natriumsulfat versetzt und 5 min geschüttelt. Nach Absetzen des Sulfats pipettiert man von der überstehenden klaren Lösung 5 ml in ein Colorimetergefäß, fügt 10 ml Natriummethylat hinzu und mißt die entstehende Blaufärbung in bekannter Weise. — Für die modifizierte Methode muß eine besondere Eichkurve angefertigt werden, weil die Werte um etwa 10% höher liegen als bei der Originalmethode von SCHECHTER. Mit den besonderen Eichkurven ergeben sich nach beiden Verfahren gut übereinstimmende Zahlen. B. SCHÜHLEIN.

Die bekannte Hemmung der Cholin-Esterase und Pseudo-Cholinesterase durch die *Insecticide der Phosphorsäureester-Gruppe* wurde von P. A. GIANG und S. A. HALL[5]

[1] J. Assoc. Offic. Agric. Chemists **29**, 330 (1946).
[2] Analytic. Chemistry **23**, 1870 (1951), Cornell Univ., Ithaca, N.Y.
[3] Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **17**, 704 (1945); vgl. diese Z. **135**, 400 (1952).
[4] J. Assoc. Offic. Agr. Chemists **29**, 195 (1946).
[5] Analytic. Chemistry **23**, 1830 (1951). U.S.Dept. of Agric., Beltsville, Md.

dazu benutzt, Spuren dieser Stoffe quantitativ zu bestimmen. Wie nachstehende Übersicht zeigt, ist die Hemmwirkung der einzelnen Vertreter außerordentlich verschieden. Angegeben sind die Mengen in μg, die in 1 Std bei 25° eine 50%ige Hemmung der Esterase bewirken:

Tetraäthyl-pyrophosphat (TEPP)	0,023
Diäthyl-p-nitrophenyl-phosphat (Para-Oxon)	0,031
E 1059 (ein Trialkylester)	3,52
Tetraäthyl-dithiopyrophosphat (Sulfotepp)	3,78
Äthyl-p-nitrophenyl-benzol-thiophosphonat (EPN)	15,4
Diäthyl-p-nitrophenyl-thiophosphat (Parathion)	42,5
Dimethyl-p-nitrophenyl-thiophosphat (Methylparathion)	1900
Octamethyl-pyrophosphoramid (OMPA)	30000

OMPA und Methyl-parathion kommen wegen ihrer niedrigen Hemmwirkung für die Anwendung der enzymatischen Methode nicht mehr in Betracht. Auf die andern genannten Stoffe ist sie grundsätzlich anwendbar; das Hauptziel der Arbeit war es aber vor allem, Rückstände von „Sulfotepp" zu bestimmen, weil diese Verbindung in USA zur Zeit in besonders großem Umfang für die Gewächshausbehandlung (in Aerosolform) dient. Auch für das wichtige Parathion und für sein O-Analoges „Para-Oxon" werden genaue Arbeitsvorschriften und die Eichkurven gegeben. Obwohl Para-Oxon wegen seiner hohen Giftigkeit für Warmblüter kaum als Insecticid in Frage kommt, kann es doch für die enzymatische Analyse eine gewisse Rolle spielen. Parathion läßt sich nämlich, besonders in den hier vorliegenden Spuren, leicht und quantitativ mit Salpetersäure-Schwefelsäure zu Para-Oxon oxydieren, wobei die Esterase-Hemmung außerordentlich stark ansteigt. Wird ein derartiges Verhalten bei einer Probe beobachtet, so kann auf das Vorhandensein von Parathion geschlossen werden. Wenn also auch die enzymatische Methode im allgemeinen Sinne als nichtspezifisch bezeichnet werden muß, gestattet sie an dieser Stelle doch eine Differenzierung, im Gegensatz zu der colorimetrischen Methode von P. R. Averell und M. V. Norris[1], die Parathion und Para-Oxon nicht zu unterscheiden gestattet. Sie ist außerdem nur für p-Nitrophenylester anwendbar, also beispielsweise nicht für Sulfotepp.

Die im Original abgebildete Apparatur besteht im wesentlichen aus 3 Kristallisierschalen von 9 cm Durchmesser, die auf magnetischen Rührern stehen und als kleine temperaturkonstante Wasserbäder dienen. Das in ihnen enthaltene Wasser wird auf 25° C gehalten, indem das Wasser eines Thermostaten mit Druckluft durch kleine Kupferschlangen gepumpt wird, die in den Kristallisierschalen liegen. Die Reaktion spielt sich in Mikrobechern (10 ml) ab, die mit „Magnetrührer-Flöhen" (Eisendraht, in 2×10 mm-Glasröhrchen eingeschmolzen) beschickt werden. Als Maß für die Hemmwirkung dient nach dem Vorschlag von H. O. Michel[2] die Änderung der p_H-Werte, die mit einem p_H-Meter gemessen werden. Aus jedem Satz von 10 Bechern dienen Nr. 1 und Nr. 10 für die Blindwerte (Anfangs- und End-p_H). In den Bechern Nr. 2—9 werden die neutralen ätherischen Prüflösungen mit einem Ventilator ohne Erhitzen vom Äther befreit, dann mit eiskalter Pufferlösung (Diäthylbarbitursäure-KCl-KH_2PO_4; $p_H = 8{,}1$) und eiskalter Standard-Cholinesterase-KCl-Lösung versetzt. In 2 min-Abständen (nach der Stoppuhr) stellt man die Becher in die kleinen Wasserbäder (Rührer in Tätigkeit) und läßt jeden genau 30 min darin. Dann wird in Nr. 1 der p_H-Wert gemessen: Anfangs-p_H ($p_{H_a} = 8{,}00 \pm 0{,}05$). Nr. 2—9 werden in 2 min-Abständen mit Acetylcholinchloridlösung beschickt und für weitere 60 min in die Wasserbäder gestellt, wonach die p_H-Werte

[1] Analytic. Chemistry **20**, 753 (1948); vgl. diese Z. **133**, 237, 238 (1951).
[2] J. Lab. Clin. Med. **34**, 1564 (1949).

gemessen werden. Nr. 10 bleibt 60 min ohne Acetylcholin-Zusatz und liefert den p_H-Endwert ($p_{He} = 6{,}00 \pm 0{,}05$). Die prozentuale Hemmung errechnet sich nach der Formel:

$$\% \text{ Hemmung} = \frac{(p_{Ha} - p_{He}) - \Delta p_H}{p_{Ha} - p_{He}} \times 100$$

$$\Delta p_H = p_{Ha} - p_H$$

Bei jedem Satz werden in Becher 2—9 nur 4 Proben, also 4 Doppelbestimmungen angesetzt. Die Eichkurven werden für die einzelnen Phosphorsäureester mit bekannten Mengen reiner Wirkstoffe aus 8 verschiedenen Einzelwerten (Becher 2 bis 9) angelegt. Die unter entsprechenden Vorsichtsmaßregeln bereitete Enzymlösung hält sich im Kühlschrank 6 Monate. Der Titer jedes neuen Ansatzes dieser Stammlösung muß jedoch geprüft und an Hand einer im Original abgebildeten Kurve (Esterase-Einheiten gegen p_H-Änderung innerhalb 1 Std bei 25° C) eingestellt werden. Einzelheiten der diffizilen Arbeitsweise sind dem Original zu entnehmen.

Von Bedeutung für die Anwendung der Methode auf Pflanzenextrakte ist der Umstand, daß die entsprechend bereiteten Ätherextrakte aus unbehandeltem Material (es wurden 15 Pflanzenarten geprüft) keinerlei Wirkung auf Cholinesterase zeigen. Von Nichtphosphor-Insecticiden zeigten DDT, HCH (20% Gamma), Chlordan, Toxaphen, Aldrin, Dieldrin, Rotenon und 20% iger Pyrethrumextrakt keine Wirkung auf das Enzym. Die erfaßbaren Mengen betragen bei Parathion 10—300 μg, bei Sulfotepp 1—20 μg, bei Para-Oxon 0,01—0,1 μg.

Octamethyl-pyrophosphorsäureamid (OMPA) ist eines der wichtigsten unter den neueren „systemischen" Insecticiden. Es sind dies Wirkstoffe, die in den Saftstrom der behandelten Pflanzen übergehen und von dort aus für gewisse Zeit ihre Wirkung entfalten. S. A. Hall, J. Wm. Stohlmann III und M. S. Schechter[1] erfassen bis herab zu 5 μg OMPA in Pflanzenmaterial quantitativ auf Grund der Abspaltung von 4 Mol Dimethylamin beim Erhitzen mit starker Mineralsäure. Den Versuch von W. E. Ripper, R. M. Greenslade und G. S. Hartley[2] OMPA in Orthophosphat überzuführen und dieses durch die Molybdänblau-Reaktion zu bestimmen, lehnen die Autoren wegen der Möglichkeit einer Störung durch Phosphat-Ion aus der Pflanze ab. Sekundäre Amine pflegen dagegen in Pflanzen nicht vorzukommen, und primäre sowie tertiäre Amine geben die hier verwendete Farbreaktion des Dimethylamins mit CS_2 und Kupfersalz in $CHCl_3$ nicht. Im Saftstrom gewisser Pflanzen (u. im Körpersaft gewisser Tiere) erleidet OMPA Veränderungen, die mit vorliegender Methode noch nicht vollständig zu erfassen sind. Ein Teil bleibt unverändert, ein anderer wird „aktiviert" (700fache Cholinesterase-Hemmung!), ein weiterer wird unwirksam unter Abspaltung von Dimethylamin. Gerade dieses wird aber von der Methode miterfaßt, wenn nicht besondere Vorkehrungen getroffen werden.

Arbeitsweise. Das Pflanzenmaterial wird mit $CHCl_3$ ausgezogen, entweder durch 20minütige Mazeration im Homogenisator oder durch 3stündige Extraktion im Soxhlet. Nach dem Mazerieren wird unter Vermeidung des Verdampfens filtriert, der Soxhletauszug wird dagegen aufgefüllt. Anteile von 5—50 ml, die 20—150 μg OMPA enthalten sollten, werden im 125 ml-Schliff-Erlenmeyer im Wasserbad von $CHCl_3$ befreit, mit etwa 10 ml konz. Salzsäure versetzt und am Schliffkühler für 1 Std unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen führt man quantitativ in eine Ganzglas-Kjeldahl-Apparatur über und destilliert aus dieser nach Zusatz eines Tropfens Antischaumlösung (DC Antifoam A, Dow Corning Corp.) und 10 ml konz. Natronlauge in einen 60 ml-Scheidetrichter hinein, der etwa 2 ml 1 n Salzsäure

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1866 (1951). U.S.Dept. of Agric., Beltsville, Md.

[2] Bull. Entomol. Research **40** (Part 4), 481 (1950).

enthält. Man füllt auf 25 ml mit Wasser, gibt 5 Tropfen konz. NaOH-Lösung, etwa 1 ml Cu-Reagens (0,5 g $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ in 10 ml Wasser lösen und mit konz. NH_3-Lösung auf 500 ml auffüllen) sowie 20,0 ml $CHCl_3$-CS_2-Reagens (5 g CS_2 in 1000 ml $CHCl_3$) zu und schüttelt 3 min. Die abgelassene gelbbraune Chloroformschicht wird mit etwas Na_2SO_4 geklärt und im geeigneten Photometer gemessen. Absorptionsmaximum bei 435 mμ. Während des ganzen Analysenganges muß die Berührung mit Gummi oder Kork vermieden werden, damit keine störenden Gelbfärbungen auftreten. Reines OMPA wurde nach dem Verfahren zu durchschnittlich 93% wiedergefunden. Die Eichkurve wurde mit Dimethylaminhydrochlorid angelegt. Gehaltsbestimmung dieser Standardlösung erfolgt durch Destillation aus alkalischer Lösung in vorgelegte 0,1 n Säure und Rücktitration der Vorlage mit 0,02 n Lauge.

Als kupferfreie Fungicide sind verschiedene *Dithiocarbamate* bei Obst und Gemüse in ausgedehnter Anwendung. Die wichtigsten Vertreter der Dimethyldithiocarbamate, abgeleitet von $(CH_3)_2N - CS - SH$ sind das Ferrisalz („Ferbam") und das Zinksalz („Ziram"), während von der Äthylen-bis-dithio-carbaminsäure

$$\begin{matrix} CH_2 - NH - CS - SH \\ | \\ CH_2 - NH - CS - SH \end{matrix}$$

vor allem das Zinksalz („Zineb") und das Dinatriumsalz („Nabam") im Handel sind. Um alle diese Verbindungen, besonders auch in Spuren auf Pflanzenmaterial, durch ein und dasselbe Analysenverfahren erfassen zu können, greifen D. G. Clarke, H. Baum, E. L. Stanley und W. F. Hester[1] auf die Spaltung mit Mineralsäure bei 100° zurück, die in allen Fällen die Komponenten liefert, aus denen die Verbindungen aufgebaut wurden, nämlich CS_2 und Amin.

Der entbundene Schwefelkohlenstoff wird nach der Entfernung von eventuell beigemengtem H_2S mittels Bleiacetat für die Makro- und Halbmikro-Bestimmung in 2 n methanolischem KOH absorbiert und mit Jod titriert. Für Mikrobestimmungen leitet man CS_2 in Dimethylamin-Kupferacetat-Lösung (Viles' Reagens) und mißt die entstehenden gelben Färbungen photometrisch. Die Apparatur besteht aus Reaktionskolben mit Luftzuführungsrohr (bis auf den Boden) und Gasableitung durch einen Rückflußkühler, daran anschließendem 1. Absorptionsgefäß mit 10%iger Bleiacetatlösung, weiter einem 2. Absorptionsgefäß mit 25 ml 2 n methanolischer KOH-Lösung und schließlich einer Aspiratorflasche. Nach dem Einfüllen der Probe und Beginn des Saugens (150 ml je Minute) werden 50 ml heiße 1,1 n Schwefelsäure durch die Luftzuführung in den Zersetzungskolben gegeben. Man hält unter Luftdurchsaugen 15 min in leichtem Sieden. Der Inhalt des 2. Absorbers wird mit Essigsäure gegen Phenolphthalein genau neutralisiert und mit 0,1 n Jodlösung titriert. Die Halbmikromethode weicht wenig von der Makromethode ab. Zur Ausschaltung von CS_2 aus der angesaugten Luft wird ein Absorptionsrohr mit Glaskugeln und alkoholischer Lauge vorgeschaltet; das 2. Absorptionsgefäß wird mit nur 5 ml 2 n methanolischer KOH-Lösung beschickt; titriert wird mit 0,01 n Jodlösung aus der Mikrobürette, und zwar so bald als möglich nach beendeter Absorption. Die Halbmikromethode eignet sich für den mg-Bereich. Für den Mikrogramm-Bereich (5—50 μg) benutzen die Autoren die colorimetrische Mikromethode von F. J. Viles[2] und die Apparatur der Halbmikromethode, setzen aber die Sauggeschwindigkeit auf 8 ml/min herab, die Zersetzungsdauer auf 1 Std herauf (+ 15 min weiteres Saugen). Das Reagens nach Viles enthält 20 ml techn. Triäthanolamin, 1,0 ml Diäthylamin und 0,05 g Kupferacetat auf 1 l Äthanol. Die optimale Wellenlänge für die Farbmessung ist 430 mμ. Mit dieser Mikromethode konnten durchschnittlich 79% des eingesetzten Nabam oder Zineb (5—50 μg) wiedergefunden werden.

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1842 (1951). Röhm & Haas Co., Philadelphia, Pa.
[2] J. Ind. Hyg. Toxicol. **22**, 188 (1940).

Weitere kleine Modifikationen vorstehender Mikromethode, Einzelheiten zur Technik der Vorbehandlung des Pflanzenmaterials und zahlreiche mit der Methode erhaltene Ergebnisse über die Größe der Rückstände der verschiedenen Dithiocarbamate in Abhängigkeit von den verschiedensten Faktoren (u. a. Zahl der Behandlungen, Erntezeit, Materialoberfläche, Waschen, Konservenbereitung) teilt W. K. Lowen[1] mit. Methodisch interessiert vor allem, daß die stabileren Dimethylverbindungen Ziram und Ferbam in Abwesenheit fremden Materials praktisch zu 100% wiedergefunden werden, die weniger stabilen Äthylenverbindungen Zineb und Nabam dagegen nur zu durchschnittlich 75%, auch bei Abwesenheit von Pflanzenmaterial. In der Praxis, also bei der Analyse von Pflanzen, bewährt sich $CHCl_3$ als ablösendes Mittel für Ziram- und Ferbam-Rückstände besonders bei kompakten Früchten. Für die Ablösung von Zineb ist Pyridin günstiger; es kann die wiedergefundene Menge auf 80% steigern. Blattwerk wird besser ohne organisches Lösungsmittel in Pulpe verwandelt. 400—600 g dieser Pulpe werden direkt mit 100 ml siedender 2 n H_2SO_4 behandelt. Es lassen sich so aber bestenfalls 50% der zugesetzten Menge Carbamat wiederfinden.

Rückstände von Aramit, d. i. 2-(p-tert-Butylphenoxy)isopropyl-2-chloräthylsulfit $(CH_3)_3C—C_6H_4—O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot SO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ bestimmen F. A. Gunther, R. C. Blinn, M. J. Kolbezen, J. H. Barkley, W. D. Harris und H. S. Simon[2] auf Grund der quantitativen Abspaltung von Äthylenoxyd beim Kochen mit Na-Isopropylatlösung. Das Äthylenoxyd wird in Lepidin + Äthylenglykol geleitet und bildet mit diesem Gemisch beim Erhitzen einen intensiv blauen Cyaninfarbstoff, der für die colorimetrische Bestimmung dient. Anscheinend wird die Farbreaktion von allen dreigliedrigen cyclischen Oxyden, Iminen und Sulfiden geliefert. Oxyde geben die stärksten Färbungen, Substitution der Ring-C-Atome senkt die Farbintensität. Lepidin wurde aus einer größeren Zahl von Basen als günstigste ausgewählt.

Das zu untersuchende biologische Substrat wird in geeigneter Weise[3] mit Benzol extrahiert. Solche Auszüge sind im Dunkeln bei 10° wochenlang haltbar. 200 bis 300 ml Extrakt engt man auf etwa 3 ml ein und spaltet in einer Glasapparatur mit Schliffverbindungen. Diese Apparatur besteht im wesentlichen aus einem Reagensglasartigen Zersetzungsgefäß mit Einleitungsrohr für N_2, aufgesetztem Rückflußkühler und doppelt rechtwinklig abführender Capillare, die bis auf den Boden des Absorptionsröhrchens (eines 2×11 cm-„Inulin-Röhrchens") reicht, das ein Gewinde für eine Schraubkappe trägt und mit 3 mm großen Glaskügelchen halb gefüllt ist. Als Absorptionslösung dienen 6,0 ml einer 5 Vol%igen Lösung von frisch gereinigtem wasserhellem Lepidin (Kp_{735}: 258—261°) in redestilliertem Äthylenglykol (Kp_{735}: 243—245°). Die Lösung ist täglich neu zu bereiten und in brauner Flasche unter N_2 aufzubewahren. Zum Aramit-Konzentrat fügt man 5 ml einer 0,2 n Na-Isopropylatlösung und 2 Kügelchen NaOH, setzt die Apparatur sofort zusammen, kühlt die Vorlage mit Eis und leitet O_2-freien N_2 hindurch (etwa 4 ml/min). 3 min nach Beginn der N_2-Spülung kocht man unter weiterem Gasdurchleiten genau 15 min. Zutritt von Luftsauerstoff muß bis zur Ausentwicklung der Färbung vermieden werden. Die Vorlage wird also sofort mit dem Schraubdeckel verschlossen (der Kork mit Al-Folie bedeckt!) und bis zur Farbentwicklung (gleichzeitig für

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1846 (1951). Grasselli Chem. Dept., E. J. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del.

[2] Analytic. Chemistry **23**, 1835 (1951). Univ. of Calif. Citr. Exp. Sta., Riverside (Calif.) und U.S. Rubber Co., Naugatuck, Conn.

[3] Vgl. Gunther, F. A., und Barkley, J. H., Standardized Procedures II Univ. of Calif. Citrus Exp. Station, mimeo., revised 1951.

mehrere Vorlagen) in den Kühlschrank gestellt, aber höchstens für 1 Std. Die verschlossenen Röhrchen werden für genau 90 min in ein Sandbad gesteckt, das zuvor auf 170° ± 5 erhitzt worden ist. 3 min kühlt man an der Luft, 10 min in fließendem Wasser ab. Nach gutem Umschütteln wird die optische Dichte in einem Spektrophotometer oder Colorimeter bei 610 mμ gemessen. Störend für die Farbentwicklung sind Wasser, Isopropanol, NH_3, Amine und O_2. Alle Verbindungen, die freies Äthylenoxyd, -imin oder -sulfid entwickeln können, würden Aramit vortäuschen, doch ist ein solches Verhalten von Pflanzenschutzmitteln, außer vielleicht Epoxyverbindungen, nicht anzunehmen. Zur Untersuchung von Citrussaft und Citrusöl auf Aramit ist die Methode gut brauchbar.

Für die Mikrobestimmung von Isopropyl-N-phenyl-carbomat (IPC), einem Unkrautbekämpfungsmittel, ist nach W. E. Bissinger und R. H. Fredenburg[1] die Verseifung zu Isopropylalkohol, CO_2 und Anilin, Abtrennung des Anilins durch Wasserdampfdestillation und colorimetrische Erfassung des Anilins mit Hypochlorit-Phenol[2] geeignet. Anilin kann man so in Konzentrationen bis 1 : 2000000 bestimmen, auch nach einer Wasserdampfdestillation, sofern Alkohole, Amine und Ketone abwesend sind. Hydrolysiert man IPC jedoch in Gegenwart von pflanzlichem Material, so wird kein Anilin im Wasserdampfdestillat gefunden. Man kann aber das IPC zu 96% wiederfinden, wenn man es vor der Verseifung durch eine Extraktion, am besten mit Methylendichlorid, von dem Pflanzenmaterial trennt. Der Rückstand des mit trockener Luft verjagten Extraktionsmittels wird mit 10 ml Säuremischung (91 ml 85%ige Phosphorsäure + 9 ml konz. Salzsäure) und 5 ml Eisessig 1 Std unter Rückfluß gekocht, nach dem Abkühlen mit 50 ml Wasser verdünnt, mit 60 ml 25%iger Natronlauge alkalisiert und mit Wasserdampf destilliert. Die ersten 25—35 ml Destillat werden auf 50 ml aufgefüllt. 10 ml hiervon bringt man in ein Reagensglas, versetzt mit 2 Tropfen frischer 5%iger Calciumhypochloritlösung (5 g $Ca(ClO)_2$ bei 60° C in 95 ml H_2O gelöst, noch heiß filtriert; höchstens 10 Tage haltbar) und 2 ml Salzsäure (12 ml konz. HCl mit Wasser auf 100 ml verdünnen). Nach 5 min wird zum Sieden erhitzt und mit 5 ml frisch bereitetem Phenolreagens versetzt (5 g Phenol in einer Mischung aus 5 ml 28%igem NH_4OH und 95 ml Wasser lösen; nicht haltbar). Man füllt auf 20 ml mit Wasser auf und vergleicht die Blaufärbung nach 15 min entweder mit einem nachgeahmten Standard aus Toluidinblau oder mit einer Standardreihe aus 0,01, 0,1 und 1,0 mg Anilin. Ist so durch Schätzung die Größenordnung der gesuchten Anilinmenge festgestellt, so folgt die genaue Bestimmung in einem zweiten 10 ml-Anteil des aufgefüllten Dampfdestillates mit Hilfe eines Anilin-Standards in Stufen von je 0,01 mg Anilin. Ein Colorimeter ist überflüssig. Die Menge IPC ergibt sich aus der gefundenen Anilinmenge durch Multiplikation mit 1,93. Wurde die beschriebene Methode 44 Tage nach Behandlung von Kopfsalat mit einem IPC-Präparat durchgeführt, so fiel die Farbreaktion völlig negativ aus. Somit konnten nach dieser Frist höchstens 0,16 Teile IPC je Million Teile Probe vorhanden sein. W. Fischer.

Das Nagetiergift α-Naphthylthioharnstoff[3] soll nach E. Kröller[4] den Schmelzpunkt 188—190° C (aus Benzol) haben. E. Bremanis und K. G. Bergner[5] fanden

[1] J. Assoc. Off. agricult. Chemists **34**, 812 (1951). Columbia Southern Chemical Corp., Barberton, Ohio.

[2] Jacobs: The Analytical Chemistry of Industrial Poisons, Hazards and Solvents, p. 558. New York 1941.

[3] Bremanis, E., und K. G. Bergner, Pharmaz. Zhalle **89**, 115 (1950); vgl. diese Z. **134**, 290 (1951).

[4] E. Kröller, Südd. Apoth. Ztg. **90**, 155 (1950).

[5] Pharmaz. Zentralhalle Dtschld. **89**, 225 (1950). (Chem. Landesuntersuchungsanstalt Stuttgart.)

dagegen nach dem Umkristallisieren aus Äthylalkohol 197° (im Schwefelsäure-Schmelzpunktapparat). Auf dem Mikroheiztisch von KOFLER lag der Schmelzpunkt der prismatischen Kristalle sofort nach dem Trocknen bei 194°; nach 12stündigem Aufbewahren im Exsiccator schmolz die nunmehr rhombische Kristallform bei 197°. Der Schmelzpunkt ist nicht nur von der Modifikation, sondern auch von der Art des Erhitzens abhängig. — Die von KRÖLLER angegebene Kupplungsreaktion mit diazotiertem p-Nitranilin (es entsteht eine kräftige Rotfärbung) erscheint den Verff. wenig spezifisch. Auch die von KRÖLLER mitgeteilte Farbreaktion mit Salpetersäure (kirschrote Färbung) konnte von den Verff. nicht reproduziert werden und führte auch bei Anwendung von 50 mg nur zu gelben Färbungen. Der von den Verfassern früher[1] angegebene Nachweis mit p-Dimethylaminobenzaldehyd kann, wie ergänzend festgestellt wird, außer durch α- und β-Naphthol auch durch andere Phenole gestört werden. E. BAERTICH.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Die neue Methode zur Bestimmung von Santonin von H. MITSUHASHI[2] besteht in der Überführung des Santonins in 1-α-Desmotroposantoninacetat durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas konzentrierter Schwefelsäure und in der Verseifung und Hydrolyse des Reaktionsproduktes. Das hierzu verbrauchte Alkali wird gemessen. Die Genauigkeit dieses Verfahrens ist die gleiche wie bei früheren Methoden[3], obwohl nur die halbe Probenmenge erforderlich ist. H. FREYTAG.

Die amperometrische Bestimmung von p-Aminosalicylsäure (PAS) wird nach A. LIBERTI[4] mit rotierender Pt-Elektrode und gesättigter Kalomelelektrode als Bezugselektrode durchgeführt[5]. Eine Einwaage von etwa 50 mg PAS wird in Natriumbicarbonatlösung gelöst und auf 500 ml verdünnt. Eine 1—2 mg entsprechende Menge überträgt man in einen 100 ml-Kolben. Die zu titrierende Lösung ist etwa 0,8 molar an Essigsäure, $5 \cdot 10^{-2}$ molar an Kaliumbromid und 1 molar an Salzsäure. Wegen langsam auftretenden Veränderungen von PAS ist die Lösung stets frisch zu bereiten. Bei der amperometrischen Titration wird ein Potential von + 0,2 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode angelegt. Man titriert tropfenweise mit 0,01 n Kaliumbromatlösung. 1 Mol PAS verbraucht 6 Atome Brom. In gleicher Weise wird das Natriumsalz von PAS bestimmt. Auch die Titration von *m-Aminophenol* wird analog durchgeführt. In allen Fällen beträgt die Genauigkeit im Molaritätsbereich von 10^{-2} bis 10^{-4} etwa 0,5%. Besonders empfehlenswert ist die Methode bei stark gefärbten und sehr verdünnten Lösungen. H. FREYTAG.

Die Bestimmung von Phenadoxon (dl-6-Morpholino-4,4-diphenylheptan-3-on) in Tabletten und Injektionslösungen führen W. H. C. SHAW und J. P. JEFFERIES[6]

[1] BREMAN.S, E., und K. G. BERGNER, Pharmaz. Zhalle **89**, 115 (1950); vgl. diese Z. **134**, 290 (1951).

[2] J. Pharmaceut. Soc. Japan **71**, 76, 764 (1951), nach engl. Zusammenfass. referiert. Pharmac. Inst., Medical Faculty, University of Tokyo.

[3] THAETER, K.: Arch. Pharm. **235**, 401; vgl. diese Z. **42**, 772 (1903). — KATZ, J.: Arch. Pharm. **237**, 245 (1899); vgl. diese Z. **66**, 303 (1925). — VAN GIFFEN, H. J.: Tijdschr. Artsenijkunde **1**, 495 (1943); Chem. Zbl. **1943**, II, 1029. — MINLON, H.: J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1780 (1943).

[4] Atti. Accad. naz. Lincei (Ser. 8), 608 (1950). Ist. Chim. dell' Univ. di Roma.

[5] Vgl. diese Z. **128**, 314, 315 (1948).

[6] J of Pharmacy a. Pharmacol. **3**, 823 (1951).

sowohl spektrophotometrisch als auch mit Hilfe des in Wasser verhältnismäßig schwerlöslichen Pikrolonates durch.

Zur spektrophotometrischen Bestimmung wird 0,1% Phenadoxon (Heptalgin, Heptazon)-hydrochlorid in Wasser oder absolutem Alkohol gelöst und bei 292,5 mμ bzw. 294,5 mμ in einer Schichtdicke von 0,5 cm photometriert.

Zur gravimetrischen Bestimmung löst man etwa 0,2 g (genau gewogen) in 100 ml Wasser, erhitzt zum Sieden und versetzt unter Rühren mit 100 ml der auf 80° erwärmten Pikrolonsäurelösung (1,5 g Pikrolonsäure in 500 ml siedendem Wasser gelöst und nötigenfalls filtriert). Nach weiteren 5 min Kochen und Umrühren läßt man 12 Std stehen. Darauf wird der Niederschlag im Glassintertiegel abgesaugt, mit 100 ml Wasser, das mit Phenadoxonpikrolonat kalt gesättigt ist, nachgewaschen und bei 100° getrocknet. 1 g Niederschlag ist 0,6300 g Phenadoxonhydrochlorid äquivalent.

Die Schmelzpunktsbestimmung ist zur Reinheitsprüfung notwendig (reines Phenadoxonpikrolonat Fp = 206° C unter Zers., Phenadoxonhydrochlorid 225 bis 226° C Zers.), da Verunreinigungen aus dem Herstellungsgang nicht ausgeschaltet werden können. W. Hennig.

Die maßanalytische Bestimmung von Thioharnstoff-Verbindungen (*Thioharnstoff Tetramethylthioharnstoff, Sulfanilthioharnstoff, Diäthylthiobarbitursäure, Methylthiouracil, α-Naphthylthioharnstoff)* wird von H. Wojahn[1] nach verschiedenen Methoden durchgeführt:

1. *auf argentometrischem Wege*[2] lassen sich a) Diäthylthiobarbitursäure *(Thiothyr-Promonta)*, b) Methylthiouracil, c) α-Naphthylthioharnstoff und d) Sulfanilthioharnstoff *(Badional-Bayer)* mit befriedigender Genauigkeit erfassen. *Methode:* Je 10 ml einer 0,05 m Lösung der genannten Stoffe (a und b in 25%igem Ammoniak, c und d in Alkohol und Ammoniak) versetzt man mit 20 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung und erhitzt 30 min bis (bei b) $2^1/_2$ Std auf dem Wasserbad, wobei sich Ag_2S abscheidet, von dem man abfiltriert und im Filtrat den Silberüberschuß mit 0,1 n NH_4SCN-Lösung zurücktitriert. 1 Mol Thioharnstoffverbindung entspricht 2 Äquivalenten $AgNO_3$.

2. Bei der *Oxydation mit Hypojodid* in stark alkalischer Lösung werden für 1 Mol Thioharnstoffverbindung 8 Äquivalente Jod verbraucht, wobei sich das entsprechende Harnstoffderivat bildet und der Schwefel zu Sulfat oxydiert wird. Diese Bestimmung ist brauchbar für d) Sulfanilthioharnstoff, e) Thioharnstoff, f) Tetramethylthioharnstoff *(Bastioryl-Gaba)*. *Methode:* Man versetzt je 10 ml einer 0,025 m Lösung (e und f in Wasser, d in 5 ml n NaOH, dann Wasser) mit 10 oder 20 ml n NaOH-Lösung und 25 ml 0,1 n Jodlösung, läßt einige Zeit (mindestens 5 min) stehen und titriert nach Ansäuern das nicht gebundene Jod mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung zurück. 1 ml Jodlösung entspricht 0,95 mg Thioharnstoff oder 1,65 mg Tetramethylthioharnstoff oder 2,88 mg Badional.

3. Der Hypojodidmethode ähnelt die *Peroxydmethode* von R. Kitamura[3], bei der man in alkalischer Lösung mit H_2O_2 oxydiert und die für die Bindung des zu Sulfat oxydierten Schwefels verbrauchte NaOH-Menge acidimetrisch bestimmt. Man erhält bei Thioharnstoff, Tetramethylthioharnstoff und α-Naphthylthioharnstoff fast theoretische Werte. *Methode:* Man versetzt je 10 ml einer 0,05 m Lösung obiger Stoffe mit 20 ml 0,1 n NaOH-Lösung, gibt 3,5 ml 10%iges Wasserstoffperoxyd zu und titriert nach 5 min den nicht gebundenen Anteil an NaOH mit

[1] Arch. Pharmaz. **284**, 243 (1951).

[2] H. Wojahn, Pharmazie **5**, 158 (1950).

[3] J. pharm. Soc. Japan **54**, 1, 11 (1934); **55**, 72 (1935); **57**, 209 (1937). Chem. Zbl. **1934**, I, 3345, 3891; **1935**, II, 1346; **1938**, II, 1239.

0,1 n Salzsäure zurück. 1 Mol Thioharnstoff bzw. Derivat entspricht 2 Äquivalenten NaOH. W. Hennig.

Für die Bestimmung von p-Aminosalicylsäure (PAS) in Handelspräparaten eignet sich nach F. Pulido-Cuchi und F. Hermandez-Gutiérrez[1] die jodometrische Methode. Das Na-Salz wird in wäßriger Lösung mit Essigsäure behandelt und die ausgeschiedenen Kristalle von PAS werden auf einem Filter gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen, dann mit 0,1 n NaOH-Lösung tropfenweise bis $p_H = 7$ versetzt. Zur jodometrischen Bestimmung werden 20 ml dieser Lösung mit 6,25 ml n Natronlauge versetzt und in einem graduiertem Gefäß auf 50 ml mit Wasser aufgefüllt. Zu 5 ml dieser Lösung fügt man 0,5 g wasserfreie Soda, 50 ml Wasser und 20 ml 0,1 n Jodlösung. Nach einer bestimmten Zeit gibt man 2 ml 5,5 n Schwefelsäure hinzu. Von einem amorphen Niederschlag wird abgetrennt und die Lösung mit 0,1 n Thiosulfatlösung titriert. (Die Menge Jod, die von PAS aufgenommen wird, hängt von der Zeit ab. Säuert man gleich nach Jodzusatz an, so werden 3 Atome Jod je Mol PAS aufgenommen. Nach 25 min sind es 4 Atome Jod.) Außer dieser jodometrischen Methode teilen die Verfasser noch die Bestimmung des Amino-Stickstoffs als Ammoniak mit, die sich an die Methode von L. W. Winkler[2] anlehnt. Baertich.

Streptomycin. *Ein Verfahren zur spektrophotometrischen Bestimmung von Dihydrostreptomycin* beschreibt Dorothy J. Hiscox[3]. Streptomycin kann auf Grund der Maltolbildung in alkalischer Lösung spektrophotometrisch bestimmt werden[4]. Dihydrostreptomycin gibt diese Reaktion nicht, es zeigt aber nach dem Erhitzen in saurer Lösung ein charakteristisches U. V.-Spektrum, das zur Bestimmung verwendet wird. Das Absorptionsmaximum liegt bei 265 mμ, während bei 380 mμ keine Absorption in reinen Lösungen gemessen wird, so daß bei dieser Wellenlänge nur Verunreinigungen bestimmt werden. 1—3 mg Dihydrostreptomycin werden in 3 ml Wasser mit 3 ml 0,5 n Schwefelsäure 2 Std im Wasserbad am Rückfluß gekocht. Nach dem Auffüllen auf 25 ml wird die spezifische Absorption bei 265 und 380 mμ gemessen und aus der Differenz der beiden Messungen der Gehalt nach der Gleichung $Y = 104{,}011847\,X - 0{,}4236$ berechnet. X ist die Differenz der Absorptionswerte, Y bedeutet die Anzahl μg Dihydrostreptomycin je ml Endlösung. Man kann auch bei 235 und 265 mμ messen, dies ist aber nicht so vorteilhaft. Im Vergleich mit der biologischen Methode werden im Mittel 99,5% Ausbeute gefunden.

Streptomycin und Mannosidostreptomycin können in Gäransätzen nach C. V. Sr. John, D. E. Flick, a. J. B. Tepe[5] durch Absorption an dem Kationenaustauscher Amberlit IRC-50 und getrennte spektrophotometrische Bestimmungen des Maltols und der Mannose bestimmt werden. Das Verfahren hat den Vorteil, daß es schnell ausführbar und während des Betriebes anwendbar ist. Zur Messung werden gebraucht ein Beckmann DU-Spektrophotometer und ein Coleman-Nephelometer. Ein entsprechender Anteil des Gäransatzes wird mit Schwefelsäure auf p_H 2—2,3 gebracht, filtriert, mit Wasser auf ein Volumen von etwa 20 ml verdünnt und mit 1,5 g regeneriertem Amberlit IRC-50 geschüttelt. (Das Amberlit wird

[1] An. Soc. españ. Fisic. Quim. **46**, Ser. B 313 (1950). Lab. de Quim. Anal. Farmac. del Inst. „Alonso Barba" y de Quim. Org. Facultad de Farmacia, Barcelona.

[2] Z. angew. Chem. **26**, 231 (1913); vgl. diese Z. **53**, 51 (1914).

[3] Analytic. Chemistry **23**, 923 (1951). Dept. of National Health and Welfare, Ottawa, Canada.

[4] Vgl. diese Z. **132**, 467 (1951).

[5] Analytic. Chemistry **23**, 1289 (1951). Eli Lilly and Co., Indianapolis, Ind.

1 Std mit NaOH bei p_H 9—10 gerührt und dann ausgewaschen bis die Reaktion fast neutral ist. Nach dem Abfiltrieren wird an der Luft getrocknet.) Nachdem der Ansatz 10 min geschüttelt wurde, wird vom Amberlit dekantiert, ohne daß etwas von dem Austauscher und dem daran adsorbierten Streptomycin verloren geht. Mit derselben Vorsicht wird 4mal mit destilliertem Wasser gewaschen. Man gibt 15 ml 2%ige Schwefelsäure zu, schüttelt 10 min, filtriert sorgfältig, wäscht aus und füllt auf 50 ml auf, nachdem man auf p_H 6—9 (Phenolphtalein) abgestumpft hat. In diesem Eluat I wird das Maltol bestimmt, welches der Summe Streptomycin und Mannosidostreptomycin in der Probe entspricht. Um die Mannose bestimmen zu können, werden 35 ml des Eluats I wieder mit 1,5 g Amberlit behandelt, das dann wieder, wie oben beschrieben, mit 15 ml Schwefelsäure eluiert wird. Hiervon werden 10 ml auf p_H 6—9 gebracht und 5 ml von diesem Eluat II werden mit 10 ml 0,2%iger Anthronlösung in 95%iger Schwefelsäure unter Rühren versetzt. Nach 15 min kann im Nephelometer die Absorption bei 650 mμ gegen einen Leerwert gemessen werden. Zur Bestimmung des Maltols verdünnt man 5 ml von Eluat I auf 8 ml, gibt 0,4 ml 2,5 n NaOH-Lösung zu und erhitzt 3 min im Wasserbad. Nach dem Abkühlen gibt man 0,4 ml 5%ige Ferriammonsulfatlösung in 5 n Schwefelsäure zu, füllt auf 10 ml auf und bestimmt die Extinktion bei 540 mμ. Die Ablesung erfolgt aus einer Eichkurve, die mit reinstem Streptomycin angelegt wurde. In gleicher Weise wird auch das Maltol in Eluat II bestimmt. Da das Molekulargewicht der beiden Streptomycinarten verschieden ist, geben sie nicht denselben Maltolwert. 1 mg Manosidostreptomycin entspricht nur 782 Einheiten nach dem Maltoltest, oder 240 Einheiten mikrobiologisch bestimmt. Daher ist der Maltolwert von Mannosidostreptomycin $\frac{782 - 240}{240} = 2{,}26$fach größer als der mikrobiologische Test. Unter Berücksichtigung dieser Zahlenverhältnisse errechnet sich der Prozentgehalt an Mannosidostreptomycin nach der Formel

$$\text{Prozent Mannosidostreptomycin} = \frac{\text{mg Mannose/ml} \cdot \frac{743}{180} \cdot 240}{M_2 - 2{,}26\,(\text{mg Mannose/ml} \cdot \frac{743}{180} \cdot 240)} \cdot 100$$

M_2 = Maltol/ml im Eluat II.

Da die zweite Behandlung mit Amberlit nicht quantitativ ist, muß hierfür noch ein Korrekturfaktor eingesetzt werden. Es ist

$$X = \frac{M_1}{1 + 2{,}26(\%\,B)}$$

M_1 = Maltoleinheiten/ml des Originalansatzes,
%B = Prozent Mannosidostreptomycin in der Probe,
X = Chemischer Wert im Verhältnis zum biologischen Test.

Hinsberg.

Über eine chemische Schnellbestimmungsmethode des Gesamtpenicillins in Industriekulturen berichtet H. Pénau, G. Hagemann und E. Saïas[1]. Penicillin wird in Gegenwart von Ammoniumsulfat mit Methyläthylketon in saurem Milieu extrahiert und im Extrakt jodometrisch nach Alicino[2] bestimmt.

Reagenzien: 1. verdünnte Phosphorsäure: 100 ml Phosphorsäure (85%) mit Wasser auf 1000 ml auffüllen, 2. n Natronlauge mit Kaliumchlorid gesättigt: in

[1] Ann. pharmac. franç. 8, 100 (1950). Soc. franç. de Pénicilline Roussel-Sofrapen, Paris.

[2] Alicino, J. F., Analytic. Chemistry 18, 619 (1946).

1 l n Natronlauge löst man heiß 300 g KCl, läßt abkühlen und den Chloridüberschuß auskristallisieren. 3. Mischindicator: 0,50 g Bromkresolgrün, 0,10 g Methylorange, 200 ml Wasser, n Natronlauge q. s. zum Lösen. *Methode:* In einem Erlenmeyer-Kolben mischt man 250 ml (125 ml) filtrierter Kulturflüssigkeit mit einem Gehalt von etwa 50 Einheiten/ml mit genau 50 ml redest. Methyläthylketon, fügt unter Eiskühlung nach und nach verdünnte Phosphorsäure bis zu p_H 4 (Glaselektrode) zu, löst in dem Gemisch 150 g feinpulverisiertes Ammoniumsulfat, bringt den p_H-Wert mit verd. Phosphorsäure wieder auf 3,5—4, gibt alles in einen Scheidetrichter, schüttelt gut durch und läßt absetzen. Man läßt die wäßrige Phase ab und gießt den ketonischen Extrakt durch ein Wattefilter (bei Emulsionsbildung trennt man durch Zentrifugieren). 15 (oder 20) ml des Extraktes schüttelt man in einem 50 ml-Scheidetrichter mit dem gleichen Volumen mit Kaliumchlorid gesättigter n Natronlauge, wiederholt dies 2mal, läßt nach genau 10 min die wäßrige alkalische Flüssigkeit ab, nimmt davon zwei Proben zu je 5 ml, verdünnt nach genau 5 min (Gesamtzeit 15 min) mit 40 ml Wasser und säuert mit n Salzsäure auf p_H 4—4,2 an (Farbumschlag Grün-Gelb des Mischindicators).

Zu jeder Probe gibt man 3—5 ml 0,1 n Jodlösung und titriert nach genau 15 min den Jodüberschuß mit 0,1 n Natriumthiosulfat-Lösung (Feinbürette) gegen Stärkelösung zurück. Für zwei Blindversuche legt man je 5 ml Methyläthylketonextrakt vor, verdünnt mit 50 ml Wasser, fügt die gleiche Menge 0,1 n Jodlösung wie im Hauptversuch zu und titriert *sofort* mit 0,1 n Thiosulfatlösung zurück. (Die Blindversuche müssen schnell durchgeführt werden, um der Hydrolyse des Penicillins zu begegnen, das als freie Säure vorliegt.) Ist N die Anzahl ml 0,1 n Thiosulfat-Lösung des Blindversuches und n die des Hauptversuches, so ist $(N - n) \times 6434$ die Zahl der Einheiten Penicillin (als Penicillin G) in der Probe von 5 ml Methyläthylketonextrakt. Da 5 ml Extrakt 25 ml Kulturflüssigkeit entsprechen, ist der Titer $\frac{(N - n) \times 6{,}434}{25}$ Einheiten Penicillin G.

Die gefundenen Werte stimmen mit bakteriologischen Titern gut überein.

Ausnahmsweise in der Kulturflüssigkeit vorhandene organische Säuren entfernt man, indem man 250 ml Flüssigkeit bei p_H 2,5 (durch Zugabe von 25%iger Phosphorsäure eingestellt) dreimal mit Petroläther (Kp. 35—75°) im Eisschrank extrahiert und nach Entfernung der störenden Säuren wieder mit 0,1 n Natronlauge auf p_H 4 bringt, dann wie oben verfährt. W. Hennig.

Eine titrimetrische Methode zur Schnellbestimmung der Penicillinase haben H. Pénau, I. Philippe und D. Benoist[1] entwickelt, deren Durchführung nur 1½ Std benötigt, um den fermentativen Abbau des Penicillins zu beobachten.

Methode: Man verdünnt in Phosphatpufferlösung (Phosphatpufferlösung p_H 7: 30 ml einer Lösung von 27,2 g wasserfreiem Monokaliumphosphat in 1000 ml Wasser gemischt mit 70 ml einer Lösung von 34,8 g wasserfreiem Dikaliumphosphat in 1000 ml Wasser) die zu bestimmende Penicillinase so, daß 1 ml etwa 1000 Einheiten enthält. Man verteilt in Reagensgläser 0,02, 0,04, 0,06, 0,08, 0,10, 0,12, 0,15 ml Penicillinaselösung (bei unbekanntem Gehalt zunächst 3 Testverdünnungen) und fügt je 10 ml gepufferte Benzyl-Penicillin-Lösung zu (je 1000 I. E./ml). Zur Kontrolle mischt man noch zweimal 0,15 ml Penicillinase-Lösung mit 10 ml Puffer-Lösung, ferner 4 Gläser mit je 0,15 ml konzentrierter Penicillinase-Lösung zum vollständigen Abbau, sowie 4 Gläser mit reiner Penicillin-Lösung. Man setzt in ein Wasserbad von 37°, unterbricht nach 60 min die Reaktion durch Zugabe von je 1 ml

[1] Ann. pharmac. franç. 9, 419 (1951). Soc. franç. de Pénicilline Roussel-Sofrapen, Paris-Romainville.

gesättigter Natriumfluoridlösung und Erhitzen für 1 min auf 100° C, kühlt ab und bestimmt nach der unten beschriebenen jodometrischen Methode das abgebaute Penicillin.

Verf. definiert eine Einheit Penicillinase als die Menge, die 50 Einheiten kristallisiertes Benzylpenicillin im Phosphatpuffer von $p_H = 7$ bei 37° im Verlauf einer Stunde inaktiviert. Ist C die abgebaute Menge Penicillin, so ist der Penicillinase-Titer pro ml $T = \frac{C}{50} \times \frac{d}{v}$, wobei v das Volumen an zugesetzter Penicillinase-Lösung und d die Verdünnung der zu titrierenden Ausgangslösung sind. Jodometrische Methode: Man gibt in eine Reihe 40 ml-Erlenmeyer-Kolben den Inhalt der Gläser, spült schnell mit einigen ml Wasser nach, bringt mit n Salzsäure auf $p_H = 4$ (Indicator: 1 Tropfen Bromkresolgrün-Methylorange), fügt 2 ml 0,1 n Jodlösung zu, läßt 10 min im Dunklen stehen und titriert den Jodüberschuß mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung zurück. Man berechnet die Menge des abgebauten Penicillins folgendermaßen: N = Verbrauch an Thiosulfat für die reine Penicillinlösung; n = Verbrauch an Thiosulfat für den jeweiligen Versuch; n' = Verbrauch an Thiosulfat für den vollständigen Abbau; P = Anzahl der Einheiten Penicillin in 10 ml Lösung. Abgebaute Penicillinmenge $= \frac{P}{N - n'} \times N - n$. Die so gewonnenen Ergebnisse waren befriedigend reproduzierbar. W. Hennig.

Die Bestimmung der Nicotinsäure in pharmazeutischen Präparaten von A. Mueller und S. H. Fox[1] beruht auf der Reaktion der Nicotinsäure mit Bromcyan in Gegenwart von Ammoniak. Die dabei entstehende Gelbfärbung ist photometrisch gut bestimmbar. Ebenso ist Nicotinsäureamid nach Hydrolyse in Nicotinsäure genau zu erfassen. *Reagenzien*: 1. Nicotinsäure-Stammlösung soll 200 μg im ml enthalten und ist im Eisschrank aufzubewahren. Zur Anlegung der Eichkurven bereitet man hiervon jeweils frische Lösungen von 3—5 μg im ml. 2. Bromcyan-Reagens: Man löst 50 g CNBr in 500 ml Wasser und bewahrt vor Luft geschützt bei Zimmertemperatur auf (kristallisiertes CNBr ist im Eisschrank aufzubewahren). 3. Ammoniak-Puffer: In 500 ml Wasser löst man 87,0 g K_2HPO_4 und 107,0 g NH_4Cl, fügt 6,7 ml konz. Ammoniak hinzu, filtriert wenn nötig und füllt auf 1000 auf. *Methode*: Man dispergiert eine entsprechende Menge Kapseln, Tabletten usw. gut in 200 ml Wasser, erwärmt unter Schütteln, löst, falls Fette zugegen sind, diese in 3—5 ml Äthylenchlorid, füllt nach dem Abkühlen unter Berücksichtigung des Fettlösemittels auf 1000 ml auf und filtriert — wenn erforderlich — einen Anteil für die Hydrolyse. Zur Hydrolyse pipettiert man 10 ml Filtrat in einen Meßkolben von 100—250 ml, so daß in 1 ml etwa 3—5 μg enthalten sind, fügt 10 ml konz. Salzsäure zu und erhitzt 20—30 min, daß noch etwa 2 ml Lösung verbleiben. Man kühlt ab und fügt 40—50 ml Wasser und anschließend 3—5 Kaliumhydroxydplätzchen zu und füllt bis zur Marke auf. Die Lösung ist von p_H 2—12 für colorimetrische Messungen brauchbar. Zur alkalischen Hydrolyse nimmt man an Stelle von Salzsäure 10 ml 0,5 n Natronlauge, eine p_H-Veränderung ist dann nicht erforderlich. Zur Messung versetzt man 1 ml Standard-Lösung bzw. 1 ml Untersuchungs-Lösung mit 3 ml Ammoniakpuffer, 5 ml Bromcyan-Reagens und 1 ml Wasser und photometriert nach 2—2½ min bei 408 mμ (Absorptionsmaximum) im Beckman-Spektrophotometer oder mit doppeltem Filter von 420 mμ in einem Colorimeter (Evelyn-Colorimeter). Weitere Einzelheiten im Original. Bestimmt wurden Multivitaminkapseln rein und mit Zusätzen von Ferrosulfat, Ferrogluconat mit Leberkonzentrat Ferrosulfat mit Gesamtleber, Hefe und Hefe mit Leber. W. Hennig.

[1] J. Amer. Pharmaceut. Assoc. (Sci. Ed.) **40**, 513 (1951). R. P. Scherer Corp., Gelatin Products Div., Detroit, Mich.

Namen- und Sachverzeichnis zum 136. Band.

Namenverzeichnis.

([Or] bedeutet Originalabhandlung, [L] Literaturbesprechung.)

°Abribat, M., Pouradier, J., David, J., und Venet, A.-M. Bestimmung von Gelatine in Papier 396.

Adachi, I. Nachweis von Methylketon- und Methylcarbinolgruppen 380.

Adams, R. N., und Hammaker, E. M. Indicatoren 293.

Agazzi, E. J., Parks, Th. D., und Brooks, Fr. R. Verbrennungsbombe nach Parr 220.

Ahrens jr., E. H., siehe Craig, L. C.

Ahrens, L. H. Spektrochemische Analyse silicatischer Gesteine 201.

Albert, Ph., siehe Moreau, L.

Albon, N., siehe de Whalley, H. C. S.

Aleksandrov, S. N., siehe Bogorad, A. S.

Alessandrini, M. E., und Amormino, V. Nachweis von DDT in Mehl und Getreidearten 68.

Alexander, O. R., siehe Godar, E. M.

Alexejew,[1] R. I. Bestimmung von Pyridin in Ammoniak 270.

Alicino, J. F. Penicillinbestimmung 466.

°Alkemade, C. T. J., siehe Smith, J.

Allen, R. J. L. Aufschluß organischer Verbindungen 189.

Allsopp, W. E., und Arthur, T. E. Polarographische Nickel- und Zinkbestimmung 430.

Alvarez Querol, M. C., und Wilson, C. L. Mikronachweis von Kationen 442.

Ammons, M. Jo, siehe Frierson, W. Joe.

Amormino, V., siehe Alessandrini, M. E.

Analytical Methods Committee. Bestimmung von Aneurin in Lebensmitteln 157. — Beurteilung von Fleischextrakt 72.

°Andersen, L., siehe Hirsjärvi, V. P.

Anderson, F. E., siehe Wilson, K. W.

Anderson, J. R. A., und Lederer, M. Papierchromatographische Trennung von Kupfer 287. — Papierchromatographische Bestimmung von Thallium 286. — Trennung des Goldes von Platin und Palladium 286.

Andrieux, J.-L., siehe Vignial, P.

Anselmi, S., und Cesari, A. Fettbestimmung in Käse und Milchprodukten 69.

Åqvist, S. E. G. Chromatographische Trennung N^{15}-haltiger Aminosäuren 437.

Aradine, P. W., siehe Line, W. R.

Arbogast, F. J., und Osborn, R. H. Chlorbestimmung bei Chlorierungsprozessen 232, siehe auch Osborn, R. H.

Arden, T. V., Burstall, F. H., und Linstead, R. P. Nachweis und Bestimmung von Uran 160.

Arhimo, A. A. Bestimmung von Asparaginsäure und β-Alanin 401.

Armstrong, F. A. J. Bestimmung von Silicat in Seewasser 307.

Arthur, T. E., siehe Allsopp, W. E.

Asmus, E., und Garschagen, H. Über die photometrische Bestimmung von freiem Chlor im Wasser 269 [Or].

Asquith, R. S. Papierchromatographische Trennung der Gerbstoffe 149.

Atmore, M., und Hawke, F. Jodzahlbestimmung 385.

van Atta, R. E., siehe Elving, Ph. J.

Auerbach, Cl., siehe Lingane, J. J.

Auerbach, F., und Bodländer, E. Zuckerbestimmung nach der Hypojoditmethode 415.

Averell, P. R., siehe O'Keeffe, K.

Avilov, V. B., siehe Syrokomskij, V. S.

Awapara, J., siehe Landua, A. J.

de Azcona, I. M. López, siehe López de Azcona, I. M.

Babcock, H. D. Gitter für Spektrographen 98.
Baier, R., siehe Wilson, C. W.
Bailey, C. W., siehe Dinneen, G. U.
Bailey, D. F. H., siehe Bailey, K. C.
Bailey, G. F., siehe Stitt, F.
Bailey, K. C., und Bailey, D. F. H. Colorimetrische Cyanatbestimmung 45.
Baird, W. S. Gitterspektrograph 98.
Ball, J. S., siehe Dinneen, G. U.
Ballczo, H., und Kaufmann, O. Mikromaßanalytische Bestimmung von Fluorion 213.
Balling, W. J., siehe Shaefer, W. E.
Bandaruk, W., siehe Simard, R. G.
Bane, R. W. Quecksilberkathodenzelle 121.
Banks, Ch. V., siehe Ferguson, R. C.
Baptist, V. H., siehe Bull, H. B.
Barbaud, J., siehe Griffon, H.
Barber, H. H. Trennung des Strontiums von Calcium 42.
Barefoot, R. R., McDonnell, W. J., und Beamish, F. E. Trennung des Iridiums von Blei 216.
Barker, H. A., siehe Kennedy, E. P.
Barker, S. B., und Summerson, W. H. Bestimmung von Milchsäure 65.
Barkley, J. H., siehe Gunther, F. A.
Barnes, H. Nachweis von Nitrat und Nitrit 48.
Barnett, A. J. G. Bestimmung von Milchsäure in Silagefuttermitteln 65.
Barschall, H., siehe Bauer, E.
Barskaja, S. I., siehe Šemjakin, F. M.
Bartlett, T. W. Uranbestimmung mittels Röntgenstrahlen-Absorption 212.
Bats, J., siehe Ducet, G.
Bauer, E., und Barschall, H. Fettbestimmung 155.
Bauer, L., siehe Wieland, Th.
Baum, H., siehe Clarke, D. G.
Bausch und Lomb, Spektrographische Ausrüstung 99.
Bayer, I., siehe Schulek, E.
Bayly, R. J., Bourne, E. J., und Stacey, M. Papierchromatographie der Zucker 144.
Bayley, W. J. Aluminiumbestimmung 446.
Beamish, F. E., siehe Barefoot, R. R.
Beaudouin, Ch. Fery-Spektrograph 83.
Beck, G. Identifizierung von Aminosäuren und Eiweißstoffen 54. — Percuprimetrische Titrationen 375.
Beck, J. E., siehe Mathers, A. P.
Beckel, A., siehe Optik Carl Zeiss Jena VEB 200 [L].
Beerstecher, jr., E. Papierchromatographische Bestimmung von Kalium 288.
Behan, M. A., siehe Jacobs, M. B.
Beketovskij, N. S. Reaktion auf Lignin 396.
Belcher, R. Chinolingelb als Indicator 295.
Belcher, R., Nutten, A. J., und Stephen, W. I. Tüpfelnachweis von Zink 379. — Vanadin-Nachweis 49.
Benoist, D., siehe Pénau, H.
Beran, M., und Šícho, V. Papierchromatographische Bestimmung von Vitamin B_1 368.
Berezova, M. K. Bestimmung von Vanadium- und Zirkon-Spuren in der Luft 302.
Bergmann, M., Zervas, L., und Engler, J. Einwirkung alkalischer Jodlösung auf 4-Galactosido-Isogluca1 419.
Bergner, K. G., und Sperlich, H. Papierchromatographische Trennung von Vanillin und Bourbonal 195. — Siehe auch Bremanis, E.
Bernheim, A. R., siehe Goldberg, A. S.
McBeth, C. H., siehe Niederl, J. B.
Bickoff, E. M., siehe Stitt, F.
Biefer, K. W., siehe Hadorn, H.
Bigelow, N. M., siehe Helferich, B.
Biltz, W., und Fischer, W. Ausführung qualitativer Analysen anorganischer Stoffe 350 [L].
Bird, E. J., siehe Mosher, R. E.
Birks, F. T. Bestimmung von Silicium in Uranylnitratlösungen 202.
Birr, E. J. Untersuchung von Ferricyanid-Bleichbädern 75.
Bischoff, J., und Desreux, V. Turbidimetrische Titration von Celluloseacetat 394.

Bissinger, W. E., und Fredenburg, R. H. Bestimmung von IPC 462.

Black, R. M. Bestimmung von Bleioxyd in Gegenwart von Blei 449.

Blatt, J. L., siehe Rockland, L. B.

Blinn, R. C., siehe Gunther, F. A.

Block, R. J. Quantitative Papierchromatographie 144.

Block, R. J., Bolling, D., und Kondritzer, A. A. Bestimmung von Aminosäuren 80.

Blundell, M. J., siehe Stone, J. E.

Bochem, J., siehe Schleicher, A.

Bodländer, E., siehe Auerbach, F.

Bodor, A., siehe Erdey, L.

Boelter, E. D., Putnam, G. L., und Lash, E. J. Jodometrische Ozonbestimmung 38.

Boggs, W. E., siehe Urone, P. F.

Bogorad, A. S., und Aleksandrov, S. N. Polarographische Bestimmung von Formaldehyd 134.

Bohnsack, H. Vanillinähnliche Verfälschungen 195.

Boldingh, J. Chromatographische Analyse höherer Fettsäuren 374.

Bolejn, A. R. Manganbestimmung im Stahl 314.

Bolling, D., siehe Block, R. J.

Bonnet, J., siehe Brunisholz, G.

Boretti, G., siehe Erspamer, V.

Bork, V. A., siehe Krešhov, A. P.

Boscott, R. J. Papierchromatographische Trennung von Phenolcarbonsäuren und Oestrogenen 148.

Bouman, J. Bestimmung von Aneurin in Milch 158.

Bourdon, D., Cotte, J., und Gielfrich, M.-L. Bestimmung der Aschenbestandteile in Pflanzen 397.

Bourne, E., siehe Péat, S.

Bourne, E. J., siehe Bayly, R. J.

Boyle, A. J., siehe Mosher, R. E.

Boyles, F. M. Bourbonal 195.

Bradshaw, G., siehe Mayer, A.

Brand, K., siehe McFarren, E. F.

Brasted, R. C. Bestimmung von Nitrit 46.

Bremanis, E. Bestimmung von Methanol in Äthanol 57.

Bremanis, E., und Bergner, K. G. Bestimmung von α-Naphthylthiohamstoff 462.

Bremner, J. M., und Kenten, R. H. Papierchromatographischer Nachweis von Aminen 145.

Bricker, C. E., siehe Tanenbaum, M.

Bridges, R. G., siehe Winteringham, F. P.

O'Brien, M. G., siehe Neuss, J. D.

Brilliant, W., siehe Kostytschew, S.

Brindle, H., Carless, J. E., und Woodhead, H. B. Verteilungschromatographische Trennung von Alkaloiden 149.

Brooks, Fr. R., siehe Agazzi, E. J.

Brookshire, R. K., siehe Freund, H.

Broomfield, W., siehe Wilson, H. N.

Brown, E. L., und Campbell, N. Bestimmung von Äthylthiohamstoff 53. — Nachweis von Alkylgruppen 53.

Brown, H. T., und Escombe, F. Acidimetrische Carbonatbestimmung 451.

Brown, J. B., und Fränkel, J. S. Gewinnung von Linolsäure 239.

Brown, L. E., und Hoffpauir, C. L. Nachweis von Stickstoff in organischen Verbindungen 218.

Brunisholz, G., und Bonnet, J. Trennung der Borsäure von Kationen mit Ionenaustauschern 138.

Buckell, M. Bestimmung von Quecksilber in der Luft 302.

Budwig, J., siehe Kaufman, H. P.

Büchi, J. Ionenaustauscher 137.

Buechler, P. R., siehe Weiss, H. V.

Buffa, A. Mikrobestimmung der Citronensäure 60.

Buhs, R. O., siehe Trenner, N. R.

Bukin, V. N., siehe Garkina, I. N.

Bukowiecki, H., siehe Gorbach, G.

Buljan, M. Bestimmung von Ammoniak in Seewasser 383.

Bull, H. B., Hahn, J. W., und Baptist, V. H. Papiere für Chromatographie 365.

Buogo, G. Bestimmung von Ascorbinsäure 159.

Burdett, L. W., siehe Laitinen, H. A.

Bure, J., siehe Guilbot, A.

Burel, R., siehe Nicolas, L.

Burkat, S. E., Skrynnik, E. N., und Jaroslavskaja, S. S. Nicotinrhodanidreagens 296.

Burkhalter, T. S., siehe West, Ph.W.

Burríel-Martí, F., und Ramirez-Muñoz, J. Anreicherung von Spurenelementen zur spektrochemischen Bestimmung 201.

Burstall, F. H., siehe Arden, T. V.

Buser, W. Trennung von Alkaliionen mit Ionenaustauschern 137.

Butler, Th. C. Bildung von Trichloressigsäure im Organismus 305.

Caldwell, M. L., siehe Lang-Phillips L.

Camozzo, S. Bestimmung von Ascorbinsäure 158.

Campbell, N., siehe Brown, E. L., sowie Levy, W. J.

Carless, J. E., siehe Brindle, H.

Caroll, J., Geld, J., und Norwitz, G. Aluminiumbestimmung 447.

Carson jr., W. N. Gasvolumetrische Nitritbestimmung 47.

Carson, W. N., und Roy Ko. Coulometrische Bestimmung organischer Säuren 129.

Cartier, P., und Pin, P. Bestimmung von Citronensäure 408.

Casarico, A., siehe Garetto, G.

Cassil, C. C., siehe Fahey, J. E.

Castillo, J. C., siehe Stiff, H. A.

Cauer, H. Bestimmung des Jodgehaltes der Luft 303.

Center, E. J., Overbeck, R. C., und Chase, D. L. „Magnetische" Quecksilber-Kathode 121.

Center, E. J., siehe McNulty, J. S., sowie Tighe, J. J.

Čerkesov, A. L., siehe Kulberg, L. M.

Cervone, E., siehe Liberti, A.

Cesari, A., siehe Anselmi, S.

Cha, L. A., siehe Rutherford, Ph.

Charlot, G., und Gauguin, R. Dosages colorimétriques, Principes et méthode 199 [L].

Chase, D. L., siehe Center, E. J.

Chenoweth, H. W. Nachweis von Bourbonal neben Vallinin 194.

Chism, P., siehe Patton, A. R.

Choi, R. P., Tatter, C. W., und O'Malley, C. M. Bestimmung von Lactose in Milchtrockenprodukten 69.

Chopin, M. L. Oxydative und reduktive Elementaranalyse 150.

Chovjakova, R. F., siehe Tananaev, N. A.

Chrustaleva, V. A. Bestimmung von Mangandioxyd in der Luft 303.

Cieleszky, V., und Lindner, K. Polarographische Zinnbestimmung in Lebensmitteln 131.

Ciper, F. P., siehe Voronkov, M. G.

Claborn, H. V. DDT-Bestimmung 457. — Siehe auch Wichmann, H. J.

Claesson, O., siehe Nordfeldt, S.

Clar, E. Darstellung von Anthracensuccinanhydrid 297.

Clarke, D. G., Baum, H., Stanley, E. L., und Hester, W. F. Bestimmung von Dithiocarbamaten 460.

Clasper, M., siehe Haslam, J.

Claus, G., siehe Herrmann, R. Methodenbuch 229 [L].

McClelland, J., siehe Martin, E. L.

Clifford, P. A. Nitrierung von DDT 457. — Siehe auch Wichmann, H. J.

Cohn, G. Bestimmung des Wassergehaltes von Gasen 306.

Connolly, J. M., und Oldham, G. Apparat zur Wasserdampfdestillation und Extraktion 300.

Consdon, R., Gordon, A. H., und Martin, A. J. P. Papierchromatographische Technik 366.

Cooke, W. D., siehe Furman, N. H., sowie Reiley, C. N.

Cornfield, und Pollard. Colorimetrische Manganbestimmung 399.

Cotroneo, G. Ligninbestimmung von Vegetabilien 397.

Cotte, J., siehe Bourdon, D.

Couch, J. F., siehe Naghski, J.

Courtois, J., siehe Fleury, P.

Craig, J. T., Tindall, J. B., und Senkus, M. Bestimmung von Penicillin G durch Isotopenverdünnungsanalyse 210.

Craig, L. C. Extraktionsanalysen im Gegenstrom 443.

Craig, L. C., Hausmann, W., Ahrens E. H., und Harfenist, E. J. Extraktionsanalysen im Gegenstrom 443.

Cretcher, L. H., siehe Nelson, W. L.

Cristol, S. J. Hexachlorcyclohexane 115.

Critchfield, F. R., siehe Shaffer, C. B.

McCrone, W. C., siehe Laskowski, D. E.

Crout, P. D. Infrarotspektrometrische Analyse 119.

Crumpler, Th. B., siehe Reeves, A.

Csendes, E., siehe Weygand, F.

van Dalen, E., und de Vries, G. Qualitativer Mikronachweis des Phosphat-Ions 48.

Daniel, E. P., siehe Toal, J. N.

Dann, O., Gspahn, H., und Volz, G. Eine quantitative Bestimmungsmethode von Bourbonal neben Vanillin 194 [Or].

Dantro, H. F., siehe McNabb, W. M.

Daurat, A. J. Bestimmung der Qualität von Eipulver 71.

Dautzenberg, W., siehe Glemser, O.

David, J., siehe Abribat, M.

Davies, R. L. Chromatographische Cadmiumbestimmung 287.

Dawihl, W., siehe Hirsch, H.

Dawydow, A. P., und Weisberg, S. M.

Dean, J. A. Colorimetrische Kobaltbestimmung 361.

Deibner, L. Reaktion von Jod mit Stärke 295

Delahaye, P. "dead stop"-Verfahren 130.

Demont, P., und Lederer, N. Nachweis von Spülwasser im Rahm 67.

Denigès, G. Nachweis von Aminosäuren 79.

Denk, G. Über die alkalimetrische Bestimmung des Cadmiums 336 [Or].

Dent, C. E. Papierchromatographie 145.

Deschamps, P., siehe Renard, M.

Desreux, V., siehe Bischoff, J.

Dewald, W., und Schmidt, H. Qualitative Nachweisreaktionen von „Hexametaphosphat" mit organischen Aminoverbindungen 420 [Or].

Dieterle, P., siehe Ullmann, F.

Dietzel und Paul. Bestimmung von Chinolin 411.

Dimler, R. J., siehe Jeanes, A.

Dinneen, G. U., Bailey, C. W., Smith, J. R., und Ball, J. S. Adsorptionsanalyse von Schieferöldestillaten 74.

Dinneen, G. U., Thompson, C. J., Smith, J. R., und Ball, J. S. Adsorptionsanalyse von Schieferöldestillaten 74.

Dipaola, L. J., siehe Wiberley, J. S.

Dmitrieva, A. M., siehe Penkova, E. F.

McDonnell, W. J., siehe Barefoot, R. R.

Donohoe, R. W., siehe Wilson, K. W.

van Doorselaer, M. Spektralanalyse von archeologischen Bronzen 204.

Douglas, C. D., siehe Gage, Th. D.

Douwes, C. T., und Reith, J. F. Wägegläser aus Polystyrol 444.

Downing, G., und Norton, L. B. DDT-Bestimmung auf Pflanzenmaterial 457.

Drees, G., siehe Geilmann, W.

Drell, W., siehe Dunn, M. S.

Drury, H. F. Reagens von Bial 224.

Dubois, M., Gilles, K., Hamilton, J. K., Rebers, P. A., und Smith, F. Colorimetrische Zuckerbestimmung 142.

Dubova, M. J., siehe Tananaev, N. V.

Ducet, G., Bats, J., und Dupouy-Bras. Bestimmung der mineralischen Elemente in Laubblättern 398.

Duddek, E., siehe Kaufmann, H. P.

Duke, F. R. Reduktor-Büretten 321.

Dunn, M. S., und Drell, W. Analyse von Aminosäuren 79. — Siehe auch Rockland, L. B.

Dupont, J. Bourbonal 195.

Dupouy-Bras, siehe Ducet, G.

Dupuis, M. Schnellbestimmung von Phosphat im Boden 237.

Dupuy, P. Pyridinbestimmung nach Kjeldahl 154.

Dussourd, J. L. Gitterspektrograph 98.

Dutta, S. K., und Ghosh, B. N. Zweiphasige Bleiamalgam-Elektrode 122.

Duval, Cl. Manipulations de chimie 199 [L].

Dvornikoff, M. N., und Morrill, H. L. Bestimmung von Tetraäthylpyrophosphat 190.

Earing, M. H., siehe Lacoste, R. J.

Eastman, E. L., siehe Jacobs, M. B.

Ebel, J. P., und Volmar, Y. Papierchromatographische Trennung von Ortho-, Pyro-, Meta- und Polyphosphaten 290.

Eden, E. Bestimmung von Vitamin A 156.

Edström, J.-E. Nachweis von Nucleinsäuren 149.

Edwards jr., W. R., und Tate, C. W. Chromatographische Trennung von Nitro- und Nitroso-Verbindungen 373.

Eeckhout, J., siehe Gillis, J.

Eichelberger, R. L., siehe Stone, H. W.

Eidinoff, M. L. Radiokohlenstoffmessung 206.

Eisses, J., siehe de Haan, A.

Elbeih, I. I. M., siehe Pollard, F. H.

Ellms, J. W., und Hauser, S. J. Bestimmung von freiem Chlor im Wasser 270.

Elmore, W., und Sands, M. Gerät für coulometrische Titrationen 128.

Elving, Ph. J., Komyathy, J. C., van Atta, R. E., Tang, Ch. S., und Rosenthal, I. Halbstufenpotential von organischen Verbindungen 358.

Elving, P. J., Rosenthal, I., und Kramer, M. K. Halbstufenpotential von organischen Verbindungen 358.

Embden, G. Bestimmung von Phosphorsäure 192.

Engler, J., siehe Bergmann, M.

English, F. L., und Eppert, J. W. Bestimmung von 2-Nitronaphthalin in 1-Nitronaphthalin 80.

Eppert, J. W., siehe English, F. L.

Epple, R. P., siehe Forchheimer, O. L.

Epstein, J., siehe Tanford, C.

Erdey, L., und Bodor, A. Die Stabilisierung der Ascorbinsäuremaßlösung 109 [Or].

Erlenmeyer, H., siehe v. Hahn, H.

Erspamer, V., und Boretti, G. Papierchromatographischer Nachweis von Aminen 434.

Escombe, F., siehe Brown, H. T.

Ettelstein, N. Untersuchung der Lackfarbstoffe 239.

Fabre, R. Bestimmung von Trichloräthylen 304.

Fabre, R., Truhaut, R., und Herbert, M. Bestimmung von Pyridin in der Luft und in biologischen Flüssigkeiten 305.

MacFadyen, D. A., siehe van Slyke, D. D.

Fahey, J. E., Cassil, C. C., und Rusk, H. W. DDT-Bestimmung 456.

Fahey, J. E., und Rusk, H. W. DDT-Bestimmung auf Mais 455.

Falcsik-Szabó, siehe Jendrassik, L.

Faragher, W. F., u. Mitarb. Schwefelbestimmung in Benzin 393.

Farrar, J., Neale, S. M., und Williamson, G. R. Bestimmung der Carboxylgruppen von Cellulose 394.

McFarren, E. F. Papierchromatographische Trennung von Aminosäuren 363.

McFarren, E. F., Bran, K., und Rutkowski, H. R. Chromatographische Bestimmung von Zuckern 144.

Fassel, V. A., siehe Heidel, R. H.

Fedoseev, P. N., und Pavlenko, M. M. C- und H-Bestimmung in stickstoffhaltigen organischen Substanzen 152.

Feld, U., siehe Wieland, Th.

v. Fellenberg, Th. Fluorbestimmung 49.

Felser, H., siehe Lüdtke, M.

Ferguson, L. N., und Levant, A. J. Infrarot-spektroskopische Analyse von Chlorbrombenzol-Mischungen 119.

Ferguson, R. C., und Banks, Ch. V. Nickelbestimmung in Calcium-Metall 308. — Spektrophotometrische Nikkelbestimmung 52.

Fernandez, J. B., Snider, L. T., und Rietz, E. G. Bestimmung von Quecksilber, Halogen und Rhodan 42.

Fernández-Guttiérrez, F., und Pulido-Cuchi, F. Colorimetrische Bestimmung von Aminoverbindungen 54

Feuske, C. S., siehe Naghski, J.

Fiala, R. Titerstellung von Permanganatlösung 292. — Siehe auch Konopik, N.

Fields, P. R., und Pyle, G. L. Bestimmung von radioaktivem Material in Abwässern 209.

Fierz-David, H. E. Alkylimid-Bestimmung 53.

Finkh, B., siehe Kortüm, G.

Fischer, R., und Kocher, G. Reinigung von Bourbonal-Vanillin-Gemischen 195.

Fischer, R., und Langhammer, T. Bestimmung des Jodgehaltes der Luft 303.

Fischer, W., siehe Herrmann, R. Methodenbuch 230 [L]; siehe auch Biltz, W.

Fischer, W. M. Veresterung der salpetrigen Säure mit Methylalkohol 1.

Fischer, W. M., und Schmidt, A. Veresterung der salpetrigen Säure mit Methylalkohol 1.

Fischer, W. M., und Steinbach, N. Veresterung der salpetrigen Säure mit Methylalkohol 1.

Fisher, R. B., Parsons, D. S., und Morrison, G. A. Auswertung von Papierchromatogrammen 434.

Fivian, W., und Moser, M. Bestimmung des Restkalks in gereinigten Zuckersäften 387.

Flaschka, H. Die mikrogravimetrische Bestimmung des Kaliums als Tetraphenylborkalium 99 [Or]. — Eisenbestimmung mit Reduktor-Bürette 325. — Nickelbestimmung mit Komplexon III 188. — Reduktor-Büretten 321. — Siehe auch Huditz, F.

Flatt, R. Précis d'analyse qualitative 36 [L].

Fleury, P., Courois, J., und Perlès, R. Halbmikrobestimmung der Glykolsäure 223.

Flick, D. E., siehe John, C. V. St.

Flint, F., siehe Tollens, B.

Florey, K., siehe Tennent, D. M.

Flunt, O. Natronasbest als Absorptionsmittel 152.

Forchheimer, O. L., und Epple, R. P. Bestimmung von Thallium(I) neben Thallium(III) 43.

de Ford, D. D., Johns, C. J., und Pitts, J. N. Automatische coulometrische Titrationen 127.

Foreman, F. W. Bestimmung von Aminosäuren 80.

Forrest, J. W., und Straat, H. W. Gitterspektrograph 98.

Forsander, O., siehe Leppänen, V.

Fossum, J. H., und Riddick, J. A. Polarographische Bestimmung von Gammexan 360.

Fournier, J. A., siehe Inman, W. R.

Fowden, L. Papierchromatographische Bestimmung der Aminosäuren 365.

Fowler, H. D. Auswertung von Papierchromatogrammen 434.

Fox jr., C. L. Flammenphotometer mit festem Bezugselement 353.

Fox, S. H., siehe Mueller, A.

Fränkel, J. S., siehe Brown, J. B.

Franzke, Cl., und Romminger, K. Bemerkungen zum Nachweis von Nitrit und zum Nachweis von Nitrat neben Nitrit auf Grund der Flüchtigkeit des Methylnitrits 1 [Or].

Frary, F. C. Magnetische Rührung 121.

Fredenburg, R. H., siehe Bissinger, W. E.

Frederickson jr., L. D., und Smith, L. Spektrographische Stickstoffbestimmung in organischen Verbindungen 204.

Frediani, H. A., siehe Neuss, J. D.

Freier, R., Tödt, F., und Wickert, K. Sauerstoffbestimmung im Wasser 307.

Freund, H., Wright, M. L., und Brookshire, R. K. Colorimetrische Bestimmung von Wolfram 49.

Freytag, H. Flammenphotometrische Rubidium-Bestimmung 161 [Or].

Friedländer, S., siehe Stitt, F.

Frierson, W. J., Ammons, M. Jo. Trennung anorganischer Ionen durch Papierverteilungschromatographie 278.

Frohman, C. E., Orten, J. M., und Smith, A. H. Chromatographische Trennung organischer Säuren 437.

Fromageot, C., und Hertz, P. Bestimmung von Aminosäuren 80.

Fromherz, H., und King, A. Englische und deutsche chemische Fachausdrücke 200 [L].

Fuerst, R., siehe Landua, A. J.

Fujiwara, K. Nachweis von Methylketon- und Methylcarbinolgruppen 380. — Nachweis von Trichloräthylen 304.

Furman, N. H. Automatisches Titrationsgerät 125.

Furman, N. H., Cooke, W. D., und Reilley, C. N. Coulometrische Eisentitration 128. — Siehe auch Reilley, C. N., sowie Willard, H. H.

Gage, B., Douglas, C. D., und Wender, S. H. Papierchromatographisches Verhalten von Flavonderivaten 435.

Gagliardi, E., und Pietsch, R. Anwendung von Thioformamid in der quantitativen Analyse 298.

Gagliardi, E., und Pilz, W. Über die analytische Verwendung von Trithiokohlensäure. 3. Die Bestimmung des Molybdäns 103 [Or]. — Über die analytische Verwendung von Trithiokohlensäure. 4. — Die Bestimmung des Antimons 344 [Or]. — Siehe auch Musil, A.

Gagliardo, E., siehe Semerano, G.

Gahler, A. R., Mitchell, A. M., und Mellon, G. Colorimetrische Nickelbestimmung 52.

Gailey, W. R., siehe Way, R. M.

Gammon jr., N. Flammenphotometrische Bestimmung von Kalium und Natrium in Böden 352.

Gardner, K. Photometrische Bestimmung von Titan 45.

Garetto, G., und Casarico, A. Bestimmung der Gesamtsäuren in Celluloseestern 395.

Garkina, I. N., und Bukin, V. N. Bestimmung von Vitamin D in Fischtranen 159.

Garschagen, H., siehe Asmus, E.

Gatterer, A. Spektrochemische Bestimmung von Halogen, Schwefel und Selen 205.

Gatterer, A., und Junkes, J. Prismenspektrograph 98.

Gaudin, A. M., und Pannell, J. H. Berylliumbestimmung durch (γ, n)-Kernreaktion 428.

Gauguin, R., siehe Charlot, G.

Geilmann, Waltraud, siehe Geilmann, W.

Geilmann, W., Geilmann, W., und Drees, G. Zur Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten 262 [Or].

Geld, J., siehe Caroll, J.

Gemeinhardt, K., und Rangnick, G. F. Zum Nachweis von Wismut in biologischem Material 348.

Generozov, B. A. Bestimmung der Basizität von Schlacken 236.

Genung, D., siehe Wilson, C. W.

Gettler, A. O., siehe Sproull, R. C.

Geyer, siehe Holtje.

de Geyndt, Ed., siehe Lacourt, A.

Ghosh, B. N., siehe Dutta, S. K.

Giang, P. A., siehe Hall, S. A. Bestimmung der Insecticide der Phosphorsäureestergruppe 457.

Gibbs. Reaktion auf Phenole 62.

Gibson, J. A., siehe Hall, J. L.

Gielfrich. M-L., siehe Bourdon, D.

van Giffen, H. J. Bestimmung von Santonin 463.

Gill, R. F., siehe Young, H. Y.

Gillard, J., siehe Lacourt, A.

Gilles, K., siehe Dubois, M.

Gillespie, L. J. Dissoziationskonstanten von Indicatoren 293.

Gilliam, W. Ch. Magnesiumbestimmung mit Titangelb 255.

Gillieson, C. P. Gitterspektrograph 98.

Gillis, J., und Eeckhout, J. Spektralanalyse von Schlacken 203.

Gilmour, B. Titration der Borsäure 138.

Ginsberg, H. Magnesium-Bestimmung mit Titangelb 254.

Gittings, H. T. Coulometrische Titrationen 128.

Glemser, O., und Dautzenberg, W. Zur colorimetrischen Bestimmung des Magnesiums mit Titangelb 254 [Or].

Glover, J. H., siehe Hodgson, H. W.

Godar, E. M., und Alexander, O. R. Polarographische Zinnbestimmung 429.

Godfrey, P. R., Parker, H. E., und Quackenbusch, F. W. Polarographische Jodbestimmung 431.

Gössler, F. Prismenspektrograph 81.

Goldberg, A. S., und Bernheim, A. R. Bestimmung von Citronensäure 408.

Goldenberg, L. Bestimmung von freiem Chlor im Wasser 270.

Goldenson, J., und Sass, S. Bestimmung von 2-Thenyl-salicylat 78.

Golder, R. H., siehe Miller, G. L.

Golubcova, B. A. Tellurbestimmung in Babbittmetall 309.

Golumbic, G. Analyse von Mischungen organischer Verbindungen 443.

Goodban, A. E., siehe Stark, J. B.

Goodhue, L. D., und Haller, H. L. Bestimmung von Rotenon 76.

Gorbach, G., und Bukowiecki, H. Untersuchung der Trocknung von Ölen, Lacken und Harzen 387.

Gorbach, G., und Pohl, F. Anreicherungsverfahren in der Spektralanalyse 200.

Gordon, A. H., siehe Consdon, R.

Gordon, L., siehe Teicher, H.

Gotô, H., siehe Kakita, Y.

Gottlieb, A. Chrombestimmung im Stahl 315.

Graham, E. R. Humusbestimmung in Bödon 454.

Graham, R. P., und Maxwell, J. A. Polarographische Titanbestimmung in Gesteinen 132.

Gramme, L. siehe Séguin, M.

Grant, G. A., Katz, M., und Haines, R. L. Bestimmung von Kohlenmonoxyd 44.

Grant, P. K., siehe Morris, H. A. L.

Greenslade, R. M., siehe Ripper, W. E.

Greninger, D. M., siehe Moores, R. G.

Greuter, E. Potentialmeßgeräte 123.

Griffon, H., und Barbaud, J. Arsenbestimmung in Haaren durch Neutronen-Aktivierungsanalyse 427.

Gross, C. R., und Smith, C. M. Bestimmung von Rotenon 76.

Gross, D., siehe de Whalley, H. C. S.

Grossfeld, J. Fettbestimmung 156.

Grosskopf, K. Chromometrische Gasanalyse 231.

Grossmann, H., und Hünseler, F. Chinolinkomplexverbindungen der Rhodanide der zweiwertigen Metalle 411.

Grubitsch, H., siehe Willard-Furman, Grundlagen der quantitativen Analyse 426 [L].

Gspahn, H., siehe Dann, O.

Gubel'bank, S. M., siehe Syrokomskij, V. S.

Gübeli, O., und Stammbach, K. Radiometrische Bestimmung von Kaliumsalz 207. — Radiometrische Bestimmung von Rubidium 208.

Günther, E. Polarographische Analyse von Vitamin C, Provitamin A und Vitamin B_1 135.

Guerrieri, F., siehe Ubaldini, I.

Guest, G. H. Nachweis von Prolin und Oxyprolin 79.

Guilbot, A., und Bure, J. Verunreinigungen von Mehl 64.

Gunther, F. A. und Barkley, J. H. Bestimmung von Aramit 461.

Gunther, F. A., Blinn, R. C., Kolbezen, M. J., Barkley, J. H., Harris, W. D., und Simon, H. S. Bestimmung von Aramit 461.

Gurvic, S. S., und Sergeeva, T. S. Bestimmung von Äthylsilicat in der Luft 304.

Gysin, M., und Reelfs, D. Bestimsung von Quarz in Silicaten 235.

de Haan, A., und Eisses, J. Nachprüfung der Butyrometer 66.

Hadden, N., und Perry, J. A. Bestimmung von Styrol in Äthylbenzol 391.

Hadorn, H., und Jungkunz, R. Fettbestimmung in Eikonserven 155. — Nachweis von Fälschungen von Citronenessig 66.

Hadorn, H., Jungkunz, R. und Biefer, K. W. Analysengang für diätetische Nährmittel 65.

Hänni, H. Nitrat- und Nitritbestimmung 70.

Hagemann, G., siehe Pénau, H.

v. Hahn, H., Sorkin, E., und Erlenmeyer, H. Papierchromatographischer Nachweis von Kupfer neben Kobalt 283.

Hahn, H., siehe Wehber, P.

Hahn, J. W., siehe Bull, H. B.

Hahn, R. B. Bestimmung von Zirkonium und Hafnium nebeneinander 46.

Haight jr., G. P. Polarographische Bestimmung von Molybdän in Stahl 133.
Haines, R. L., siehe Grant, G. A.
Hall, J. L., und Gibson, J. A. Hochfrequenz-Titrationen 129.
Hall, M. E. Polarographische Sauerstoffbestimmung 134.
Hall, N. F., siehe Meinhard, J. E.
Hall, S. A., Stohlmann III, J. Wm., und Schechter, M. S. Bestimmung von OMPA 459. — Siehe auch Giang, P. A., swie Jacobson, M.
Haller, H. L., siehe Goodhue, L. D., sowie Schechter, M. S.
Hallmann, L., Bakteriologie und Serologie 320 [L].
Hamilton, J. K., siehe Dubois, M.
Hammaker, E. M., siehe Adams, R. N.
Hammer, A. Prismenspektrograph 98.
Hamner u. Mitarbeiter, Bestimmung von Aneurin 158.
Hanke, M. E., siehe Kendrick, H. B.
Hansen, G. Prismenspektrograph 82.
O'Hara, F. J., siehe Phillips, J. P.
Harfenist, E. J., siehe Craig, L. C.
Haring. H. G. Manostat für konstante Drucke 301.
Harley, J. H., siehe Pleat, B. G.
Harmon, D. D., und Russel, R. C. Spektralanalyse von Katalysatorenmaterial 204.
Harris, E. D., und Lindsey, A. J. Amperometrische Titration an einer Vibrierelektrode 127.
Harris, F. E., und Nash, L. K. Bestimmung des Wassergehaltes von Gasen 306.
Harris, W. D., siehe Gunther, F. A.
Harrison, A., siehe Winteringham, F. P.
Harrison, G. R., Gitter für Spektrographen 98.
Harrow, L. S., siehe Jones, J. H.
Hartley, G. S., siehe Ripper, W. E.
Hartough, H. D. Nachweis der Thiophene 62.
Hasegawa, I., siehe Simard, R. G.
Hashimoto, Y., siehe Kariyone, T.
Haskins, W. T., und Luttermoser, G. W. Spektrophotometrische Bestimmung von o-Oxychinolin 63.
Haslam, J., und Clasper, M. Trennung von Adipin- und Sebacinsäure 226.
Hasselbach, siehe Heyrovský, J.
Hauser, S. J., siehe Ellms, J. W.
Hausmann, W., siehe Craig, L. C.
ten Have J., siehe Rameau, J. Th. L. B.
Hawke, F., siehe Atmore, M.
Hayashi, M., siehe Miyaki, K.
Hazel, J. Fr., siehe McNabb, W. M.
Headington, C. E., siehe Simard, R. G.
Heath, P. siehe Stock, J. T.
Hedrich, G. Colorimetrische Phosphorsäurebestimmung 14.
Heether, M. R., siehe Shreve, O. D.
Helferich, B., und Bigelow, N. M. Reaktion von alkalischer Jodlösung mit Pentaacetyl-methyl-gluconosid und Tetraacetylgluconose 419.
Heidel, R. H., und Fassel, V. A. Flammenphotometer mit Bezugselement 353.
Hein, F., siehe Meisenheimer, J.
Heine jr., K. S. Bestimmung von Dimethylanilin 319.
Heine jr., K. S., und Sheppard, Wm. J. Bestimmung von p-Aminoacetanilid in Amidonaphtholrot 6B 388.
Herb, S. F., siehe Riemenschneider, R. W.
Herbert, M., siehe Fabre, R.
Herington, E. F. G. Bestimmung niederer Pyridinhomologen 227.
Hermandez-Gutiérrez, F., siehe Pulido-Cuchi, F.
Hermon, S. E., siehe Mills, E. C.
Herrmann, R. Handbuch der landwirtschaftlichen Versuchs- u. Untersuchungsmethodik (Methodenbuch), Bd. 3: Die Untersuchung von Futtermitteln 229 [L]. — Bd. 7: W. Fischer: Die Untersuchung von Pflanzenschutzmitteln 230 [L].
Herron, P. W., siehe Rockstein, M.
Hertz, P., siehe Fromageot, C.
Hess, K., siehe Wadano, M.
Hester, W. F., siehe Clarke, D. G.
Heyrovský, J. Differentialpolarographie 131.
Heyrovský, J., und Hasselbach. β-Carotin-Bestimmung 135.

Hilditch, T. P., Morton, R. A., und Riley, J. P. Bestimmung der Linol- und Linolensäure 239.

Hilditch, T. P., Patel, C. B., und Riley, J. P. Bestimmung der Linol- und Linolensäure 239.

Hillenbrand, E. F., Sutherland, W. W., und Hogsett, J. N. Bestimmung von Glyoxalidinfungiciden auf Äpfeln und Kirschen 72.

Hiller, A., siehe van Slyke, D. D.

Hilton, J. G. Polarographische Bestimmung von Digitoxin und Gitoxin 136.

Hirsch, H., und Dawihl, W. Bestimmung von Quarz in Silicaten 234.

Hirsjärvi, V. P., und Andersen, L. Über die Rohfaserbestimmung 177 [Or].

Hiscox, D. J. Bestimmung von Dihydrostreptomycin 465.

Hiskey, C. F., und Young, J. G. Grundzüge der Präzisions-Colorimetrie 37.

Hodgson, H. W., und Glover, J. H. Polarographische Al-, Zn-, und Sn-Bestimmung 429.

Hoeke, F. Nachweis von Bourbonal neben Vanillin 194.

Hoffmann, J. I., siehe Lundell, G. E. F.

Hoffpauir, C. L., siehe Brown, L. E.

Hogsett, J. N., siehe Hillenbrand, E. F.

Holik, L., siehe Mayer, F. X.

Holtje und Geyer. Polarographische Molybdänbestimmung 133.

Hornstein, I. Bestimmung von Rotenon 75. — Bestimmung von Rotenon und Dihydrorotenon 76.

Horton, A. D., und Thomason, P. F. Polarographische Sulfatbestimmung 430.

Howe, M. Bestimmung von Kaliumbromat in Mehl 68.

Huckabay, W. B., Welch, E. T., und Metler, A. V. Apparatur zur Fluorbestimmung 213.

Huditz, F., und Flaschka, H. Zur Titration des Cyanidions mit Nickellösungen 185 [Or].

Hudson, C. S. Umwandlung von β-Lactose in die α-Form 69.

Hünseler, F., siehe Grossmann, H.

Hunold, G. A. Bestimmung von Feinquarz in Mineralgemengen 234.

Iliceto, A. Bestimmung des monomeren Formaldehyds neben seinen Polymeren 386.

Ingold, W. Glaselektroden 122. — Mikrotitration organischer Säuren 223.

Ingram, G. B., und Southern, H. K. Polarographische Bestimmung von Gammexan 360.

Inman, W. R., Rogers, R. A., und Fournier, J. A. Flammenphotometrische Natrium- und Kaliumbestimmung in Lithiummetall 352.

MacIntire, W. H., siehe Shaw, W. M.

McIntosh, R. M., siehe McNulty, J. S.

Ipach, E., siehe Wickert, K.

Isakov, P. Methodik der anorganischen Mikroanalyse 440.

Isler, O. Gewinnung von fettlöslichen Vitaminen 436.

Iwainsky, H., siehe Täufel, K.

Jackson, M. L., siehe Menzel, R. G.

Jacobs, M. B. Mikro-Kjeldahl-Bestimmung des Stickstoffs 153.

Jacobs, M. B., und Behan, M. A. Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 154.

Jacobs, M. B., Eastman, E. L., und Shepard, D. L. Colorimetrische Formaldehydbestimmung 59. — Siehe auch Shepard, D. L.

Jacobsen, C. J., und Leonis, J. Automatisches Titrationsgerät 125.

Jacobson, M., und Hall, S. A. Aufschluß organischer Verbindungen 190.

Jacquet, Od., siehe Lacourt, A.

Jäger, J. Stabilisierung von Ascorbinsäurelösung 111.

Jaffe, J. H., und Pinchas, Sh. Infrarotspektrometrische Bestimmung von Dipentaerythrit 356.

Jakajima, M., siehe Katumura, Y.

Jakovlev, P. Ja., siehe Penkova, E. F.

James, W. O. Nachweis von Adrenalin 145.

Jampolskaja, M. M., siehe Vajsman, G. A.

Jander, G., und Wendt, H. Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie 350 [L].

Jansch, H., siehe Mayer, F. X.

Jaroslavskaja, S. S., siehe Burkat, S. E.

Jarrell, R. F. Gitterspektrograph 98.

Jayme, G., und Sarten, P. Pentosanbestimmung 26.

Jeanes, A., Wise, C. S., und Dimler, R. J. Papierchromatographische Trennung von Kohlenhydraten 142.

Jefferies, J. P., siehe Shaw, W. H. C.

Jendrassik, L., und Falcsik-Szabó, Bestimmung von Nitrit 70.

Jenkins, siehe Norman.

Jensen, F. W., und Parrack, A. L. Hochfrequenztitrimeter 130.

Jensen, F. W., Watson, G. M., und Vela, L. G. Härtebestimmung durch Hochfrequenztitrationen 130.

Job, A. Jodometrische Kobaltbestimmung 215.

Johns, C. J., siehe de Ford, D. D.

John, C. V. St., Flick, D. E., und Tepe, J. B. Bestimmung von Streptomycin und Mannosidostreptomycin 465.

Johns, H., siehe Osborn, G. H.

Johnson, T. B., und Kohmann. E. F. Nachweis von Aminosäuren 79.

Johnston, J. P., Ogston, A. G., und Stanier, J. E. Bestimmung von Glucosamin 225.

Jones, A. S., Lee, W. A., und Peacocke, A. R. Aufschluß organischer Verbindungen 190.

Jones, J. H., und Harrow, L. S. Spektrophotometrische Identifizierung von Azofarbstoffen 319. — siehe auch Newburger, S. H.

Jonescu, Al., siehe Minovici, St.

Jungkunz, R. Bestimmung von Acetylmethylcarbinol 66. — siehe auch Hadorn, H.

Junkes, J., siehe Gatterer, A.

Jureček, M., und Večeřa, M. Bestimmung von Alkylgruppen 53. — Identifizierung von Alkylhalogeniden und Dihalogenparaffinen 54.

Kachanova, Myasnaya und Molochnaya. Bestimmung von Citronensaure 60.

Käs, H., siehe Smelik, J.

Kahane, E., und Korach, St. Selenbestimmung in organischen Verbindungen 220.

Kakita, Y., und Gotô, H. Chromatogramme anorganischer Ionen 291.

Kaliničenko, I. I., und Rudakova, O. P. Nickelbestimmung in Kopal 319.

Kallmann, S. Kobaltbestimmung mit Kaliumnitrit 216.

Kalvoda, R., und Zýka, J. Polarimetrische Titrationen 432.

van de Kamer, J. H. Bestimmung der reduzierenden Zucker 31.

Kaplanskij, S. J., siehe Rabinovič, I. B.

Kariyone, T., und Hashimoto, Y. Nachweis organischer Basen auf Papierchromatogrammen 141. — Papierchromatographische Identifizierung 1,2-Dicarbonsäure 142. — Papierchromatographische Trennung von Alkoholen 140.

Katumura, Y., Suzuki, M., Jakajima, M., und Okubo, T. Polarographische Bestimmung von Gammexan 360.

Katz, M., siehe Grant, G. A.

Kaufmann, H. P., Budwig, J., und Duddek, E. Papierchromatographische Analyse von Seifen 150.

Kaufmann, H. P., Budwig, J., und Schmidt, C. W. Papierchromatographie der Lackrohstoffe 369.

Kaufmann, O., siehe Ballczo, H.

Kazakova, T. P., siehe Vaškov, V. I.

O'Keeffe, K., und Averell, P. R. Bestimmung von Parathion neben p-Nitrophenol 77.

Keenan, G. L., siehe Wilson, J. B.

Keilholtz, G. W., siehe Southern, A. L.

Keller, G. J., siehe Kirchner, J. G., sowie Rice, R. G.

Kelley, H. M. Massenspektrometrische Analyse von Oxyverbindungen 120.

Kendrick, H. B., und Hanke, M. E. Bestimmung von Aminostickstoff 439.

Kennedy, E. P., und Barker, H. A. Papierchromatographische Analyse flüchtiger Säuren 147.

Kenten, R. H., siehe Bremner, J. M.

Kervenski, I. R., siehe Siggia, S.

Kiliani, H. Mannozuckersäuredilacton, Reaktion mit alkalischer Jodlösung 419.

King, A., siehe Fromherz, H.

McKinney, D. S., siehe Toensing, C. H.

Kinnunen, J., und Wennerstrand, B. Phosphorbestimmung in Metallen 313.

Kirby, H., siehe Williams, R. J.

Kirchner, J. G., Miller, J. M., und Keller, G. J. Papierchromatographische Trennung von Terpenen 370. — Siehe auch Rice, R. G.

Kirillova, A. S., siehe Koršunov, J. A.

Kitamura, R. Peroxydmethode 464.

Klein, A. K., siehe Wichmann, H. J.

Kleinberg, J., siehe Seyb jr., E.

Klement, R. Trennung des Molybdäns von Schwermetallen mit Hilfe von Ionenaustauschharzen 17 [Or].

Klement, R., und Sansoni, B. Trennung des Molybdäns von Schwermetallen 18.

Klimova, V. A., und Koršun, M. O. Absorbens zur Entfernung der Stickoxyde 152.

Klinger, P. Bestimmung von Molybdän 18.

Knight, H. B., siehe Shreve, O. D.

Ko, R., siehe Carson, W. N.

Kobayashi, E., siehe Tsuzuki, Y.

Kobe, K. A., und Motsch, W. L. Trennung des Strontiums von Calcium 42.

Kobel, M., siehe Neuberg, C.

Kocher, G., siehe Fischer, R.

Koddebusch, H., siehe Perkow, W.

Kodiček, E., und Reddi, K. K. Nachweis von Nicotinsäurederivaten 368. Siehe auch Wang, Y. L.

Koehler, W. Spektralanalyse von Platin-Rhodium-Legierungen 203.

König, W. Nachweis von Pyridinverbindungen 368. — Reaktion zwischen Halogencyan, aromatischen Aminen und Pyridin 270.

Kössler, I., und Vodehnal, J. Infrarotspektroskopische Analyse von Chloräthoxysilanen 355.

Köszegi, D., und Salgó, E. Neue maßanalytische Bestimmungsmethode des Chinolins 411 [Or].

Kogan, A. I., und Nikitina, E. S. Bestimmung von Metallen in Überzügen auf Eisen 316.

Koglin, W. Kurzes Handbuch der Chemie 118 [L].

Kohmann, E. F., siehe Johnson, T. B.

Kohn, A. Radioaktive Indicatoren in der Metallurgie 209.

Kohn, M. Einwirkung von Natriumcitrat auf Berliner Blau 442.

Kolb, J. J., siehe Toennies, G.

Kolbezen, M. J., siehe Gunther, F. A.

Koller, L., siehe Weiner, R.

Kolthoff, I. M., und Kuroda, P. K. Potentiometrische Bestimmung von Chlorid 51.

Kolthoff, I. M., und Medalia, A. I. Bestimmung von organischen Peroxyden 223.

Kolthoff, I. M., und Stricks, W. Amperometrische Titration von Cystin und Cystein 126.

Komárek, K. Auswaschen von Zentrifugierröhrchen 301.

Komyathy, J. C., siehe Elving, Ph. J.

Kondritzer, A. A., siehe Block, R. J.

Konopik, N. Wolframbestimmung in Wolframerzen 317.

Konopik, N., und Fiala, R. Bestimmung von Natrium in antimonhaltigen Proben 211. — Siehe auch Schurk, H.

Korach, St., siehe Kahane, E.

Koršun, M. O., siehe Klimova, V. A.

Koršunov, J. A., Kuznecova, Z. B., Sazanova, L. N., und Kirillova, A. S. Polarographische Bestimmung aromatischer Aldehyde und Ketone 432.

Kortüm, G., Kortüm-Seiler, M., und Finkh, B. Austauschersäule 18. — Colorimetrische Phosphorsäurebestimmung 11.

Kortüm-Seiler, M., siehe Kortüm, G.

Kostjakova, A. K. Bestimmung von Acrichin und Rivanol 160.

Kostytschew, S., und Brilliant, W. „Maillard-Reaktion" 35.

Kozlov, A. S., siehe Tananaev, I. V.

Kozlyaeva, T. N. Bestimmung des Schwefeldioxydgehaltes in der Luft 381.

Kramer, M. K., siehe Elving, P. J.

Kratzl, K., und Osterberger, K. Nachweis von Alkoxylgruppen 53.

Kraus, Th. Acidimetrische Sublimatbestimmung 212.

Krause, W. Acidimetrische Formaldehydbestimmung 58.

Krešković, A. P., und Bork, V. A. Bestimmung von silicoorganischen Verbindungen 390.

Kröller, E. Bestimmung von α-Naphthylthioharnstoff 462.

Krogh, A. Ammoniakbestimmung in Wasser 383.

Krupkin, A. I. Natriumbestimmung in Gläsern und Silicaten 235.

Kuhn, R., und Roth, H. C-Methylgruppenbestimmung 195.

Kulberg, L. M., und Čerkesov, A. L. Bestimmung von Hydrazin 439.

Kummer, H., siehe Herrmann, R. Methodenbuch 229 [L].

Kuntze, A. Direkt anzeigendes pH-Meßgerät 124.

Kuroda, P. K., siehe Kolthoff, I. M.

Kuznecov, V. I. Farbreaktionen auf Chlorid, Bromid und Jodid 51.

Kuznecova, Z. B., siehe Koršunov, J. A.

Lacoste, R. J., Earing, M. H., und Wiberley, St. E. Natriumdiäthyldithiocarbamat als Reagens 295.

Lacourt, A., Gillard, J., und van der Walle, M. Papierchromatographische Bestimmung von Nickel und Kobalt 288.

Lacourt, A., Sommereyns, G., und de Geyndt, E., Papierchromatogramme von Eisen 284. — Papierchromatographische Bestimmung von Eisen, Titan und Aluminium 289.

Lacourt, A., Sommereyns, Gh., de Geyndt, Ed., und Jacquet, Od. Papierchromatographische Trennung von Kationen 283.

Lacourt, A., Sommereyns, Gh., und Wantier, G. Papierchromatographische Trennung von Anionen und Kationen 289.

Lafos, H., siehe Reinartz, F.

Laitinen, H. A., und Burdett, L. W. Jodometrische Kobaltbestimmung 215.

Lakin, H. W., siehe Stevens, R. E.

Lambert, J. L. Cadmiumjodid-Stärkereagens 299. — Colorimetrische Jodidbestimmung 379.

Lammers, E. Desinfektion von Badewasser 271.

Lamure, J. Bestimmung von Kieselsäure in fluorhaltiger Schlacke 236.

Landua, A. J., Fuerst, R., und Awapara, J. Papierchromatographie der Aminosäuren 140.

Langhammer, T., siehe Fischer, R.

Lang-Phillips, L., und Caldwell, M. L. Bestimmung von Glucose neben Maltose 225.

Lash, E. J., siehe Boelter, E. D.

Laskowski, D. E., und McCrone, W. C. Papierchromatographische Trennung von Kationen 290. — Siehe auch Nelson, L. S.

Laube, W., siehe Schiemann, R.

Lauer, K., und Makar, S. M. Bestimmung von Aconit- und Itaconsäure 226.

Lebedeva, N. A., siehe Rabinovič, I. B.

Leclercq, R., und Mathé, J. Bestimmung der Salpetersäuregruppen in Nitrocellulose 395.

Lederer, M. R_f-Werte von Kationen 284. — Trennung der Kupfer- und Zinngruppe durch Papierchromatographie 281. — Siehe auch Anderson, J. R. A., sowie Walker, W. R.

Lederer, N., siehe Demont, P.

Lee, W. A., siehe Jones, A. S.

Lees, D. S., siehe Wilson, H. N.

Lehrmann, L. Umwandlung von rotem in schwarzes Antimonsulfid 345.

Leonis, J., siehe Jacobsen, C. F.

Leppänen, V., und Forsander, O. Flammenphotometrische Bestimmung von Kalium und Natrium in biologischen Flüssigkeiten 354.

Levant, A. J., siehe Ferguson, L. N.

Levin, H., siehe Uhrig, K.

Levine, S. W., und Okamoto, A. H. Schwefelbestimmung in Petroleum-Fraktionen 391.

Levy, W. J., und Campbell, N. Bestimmung von Äthylthioharnstoff 54. — Nachweis von Alkylgruppen 53.

Lewkowitsch, J. Alkoholbestimmung neben Aminen 222.

Liberti, A. Amperometrische Bestimmung p-Aminosalicylsäure (PAS) 463.

Liberti, A., und Cervone, E. Mercaptobenzothiazol für amperometrische Titrationen 125. — Siehe auch Sartori, G.

Lieb, H., siehe Schöniger, W.

Liebermann. Nachweis von Abietinsäure 388.

Lindemann, E. Fettbestimmung in Stärke 68.

Lindner, K., siehe Cieleszky, V.

Lindsey, A. J., siehe Harris, E. D.

Line, W. R., und Aradine, P. W. Bestimmung von Quarz neben Silicaten 235.

Lingane, J. J. Automatische Titration 124.

Lingane, J. J., und Auerbach, Cl. Reduktometrische Bestimmung von Kupfer, Antimon und Zinn 40.

Linstead, R. P., siehe Arden, T. V.

Lister, B. A. J. Trennung von Zirkonium und Hafnium 139.

Litchfield, T. L., siehe Marshall, F. K.

Lobachina, O. S., siehe Repin, S. A.

Long, J. V. P. Tantalbestimmung durch Neutronen-Aktivierungsanalyse 427.

López de Azcona, I. M., und Martin, L. J. Spektrochemische Analyse von Zink-Blei-Zinn-Legierungen 202.

von Lorenz, N. Phosphorsäurebestimmung 453.

Lowen, W. K. Bestimmung von Dithiocarbamaten 461.

Luce, E. N., siehe Marquardt, R. P.

Lüderitz, O., und Westphal, O. Rundfilterchromatographie 433.

Lüdtke, M. Bemerkungen zur Bestimmung von Zuckern und zuckerartigen Stoffen in wässerigen Pflanzenauszügen nach der Hypojoditmethode 415 [Or].

Lüdtke, M., und Felser, H. Bildung von Reductinsäure 419.

Lugg und Overell. Papierchromatographischer Nachweis von Säuren 148.

Lundell, G. E. F., und Hoffman, J. I. Aufschluß von Gesteinen 132.

Lunge und Rittener. Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten 269.

Luszczak, A. Absorptionsspektralanalyse 205. — Siehe auch Mayer, F. X.

Luttermoser, G. W., siehe Haskins, W. T.

Luzina, G. S. Fluorbestimmung in Gasen 306.

Machata, G., siehe Mayer, F. X.

Mackereth, F. J. H. Colorimetrische Bestimmung des Calciums in Wasser 382.

Makar, S. M., siehe Lauer, K.

Makucha, M. P., siehe Turkevič, N. M.

Malissa, H. Neuer Gasanalyseapparat 376. — Penicillin G als analytisches Reagens 296.

Malkomesius, Ph. E., siehe Hermann, R. Handbuch S. 229 [L].

O'Malley, C. M., siehe Choi, R. P.

Mannchen, W. Magnesiumbestimmung in Aluminiumlegierungen 310.

Mannelli, G., und Martini, E. Neutralisationsindicator mit doppeltem Umschlagsgebiet 292.

Marquardt, R. P., und Luce, E. N. Bestimmung von 2,4-Dichlor-oxyphenyl-essigsäure in Milch 71.

Marsh, G. A. Bestimmung von gelöstem Sauerstoff in Wässern 307.

Marshall, F. K., und Litchfield, T. L. Bestimmung von Aminoverbindungen 54.

Martin, A. J. P. Verteilungskoeffizienten der Amine 146. — Siehe auch Consdon, R.

Martin, E. L., und McClelland, J. Colorimetrische Cyanatbestimmung 45

Martin, F. Halogenbestimmung in organischen Verbindungen 219.

Martin, L. J., siehe López de Azcona, I. M.

Martin, R. W. Bestimmung der CH_2-OH-Gruppe 220.

Martini, E., siehe Mannelli, G.

Marx, Th. l-Ascorbinsäurebestimmung in Pflanzensubstanzen 159.

Marzadro, M. Stickstoffbestimmung in heterocyclischen Verbindungen 229.

Mathé, J., siehe Leclercq, R.

Mathers, A. P., Beck, J. E., und Schoeneman, R. L. Polarographische Tartratbestimmung 431.

Maxwell, J. A., siehe Graham, R. P.

Mayer, A., und Bradshaw, G. Eisenbestimmung in Magnesium 445.

Mayer, F. X., und Holik, L. Bestimmung kleinster Mengen Tl, Pb, Hg und Zn 201.

Mayer, F. X., Jansch, H., und Machata, G. Polarographische Bestimmung von k-Strophanthin und von Strophanthidin 136.

Mayer, F. X., und Luszczak, A. Absorptions-Spektralanalyse 36 [L].

Mazza, L. Trennung von seltenen Erdmetallen mit Austauschharzen 360.

Medalia, A. I., siehe Kolthoff, I. M.

Médart, J., siehe Renard, M.

Meinhard, J. E., und Hall, N. F. Oberflächenchromatographie 37.

Meisenheimer, J., und Hein, F. Nachweis von Nitrat neben Nitrit 3.

Meites, T. und L., Mikrozelle für polarographische Analyse 428.

Mellon, G., siehe Gahler, A. R.

Mellon, M. G., siehe Woods, J. T.

Menzel, R. G., und Jackson, M. L. Polarographische Bestimmung von Kupfer und Zink 428.

Metler, A. V., siehe Huckabay, W. B.

Michel, H. O. Cholin-Esterase. Hemmwirkung 457.

Middeldorf, R. Bestimmung organischer Schwefelverbindungen 55.

Miller, B. F., und Muntz, J. A. Bestimmung von Milchsäure 65.

Mills, E. C., und Hermon, S. E. Kupferbestimmung in Aluminiumlegierungen 449. — Polarographische Chrombestimmung in Aluminiumlegierungen 132.

Miller, E. E., siehe Miller, G. L.

Miller, G. L., Golder, R. H., und Miller, E. E. Bestimmung der Pentosen 224.

Miller, J. M., siehe Kirchner, J. G.

Milner, G. W. C. Indiumbestimmung in Beryllium-Verbindungen 444.

Milner, G. W. C., und Townend, J. Aluminiumbestimmung in Legierungen 446. — Bleibestimmung in Nichteisenlegierungen 448.

Minlon, H. Bestimmung von Santonin 463.

Minovici, St., und Jonescu, Al. Kaliumbestimmung als Pikrat 247.

Mitchell, A. M., siehe Gahler, A. R.

Mitchell jr., J., siehe Dal Nogare, St.

Mitchell, R. L. Spektrographische Bestimmung von Spurenelementen in Gesteinen 201.

Mitsuhashi, H. Bestimmung von Santonin 463.

Miwa, M., siehe Tsuzuki, Y.

Miyaki, K., Satake, K., und Hayashi, M. Auswertung von Papierchromatogrammen 140.

Di Modica, G., und Spriano, C. Chromatographische Trennung aliphatischer Semicarbazone 374.

Molochnaya, siehe Kachanova.

Momose, T., und Yamada, A. Papierchromatographische Trennung von Alkoholen 435.

Monllor, E., siehe Sierra, F.

Monnberg, B. Papierchromatographische Bestimmung von Vitamin C 369.

Moore, J. H., siehe Tinsley, J.

Moore, R. W., siehe Siegfriedt, R. K.

Moore, S., und Stein, W. H. Chromatographische Technik 438. — Chromatographische Trennung von Aminosäuren 371. — Siehe auch Stein, W. H.

Moore, T. Nickeltitration mit Cyanid 186.

Moores, R. G., und Greninger, D. M. Bestimmung von Trigonellin in Kaffee 73.

Moreau, L., und Albert, Ph. Sauerstoffbestimmung in Metallen 308.

Morgan, H. W., siehe Southern, A. L.

Morgan, L. O., und Turner, S. E. Aschebestimmung in Mineralölen 393.

Morrill, H. L., siehe Dvornikoff, M. N.

Morris, H. A. L., und Grant, P. K. Bestimmung von freiem Chlor in Wasser 384.

Morrison, G. A., siehe Fisher, R. B.

Morton, R. A., siehe Hilditch, T. P.

Moser, M., siehe Fivian, W.

Mosher, R. E., Bird, E. J., und Boyle, A. J. Spektrographische Bestimmung von Ca, Al und Fe in Magnesit 351.

Mosqueira-Toribio, A. Bestimmung von Sulfit, Thiosulfat und Vitamin C nebeneinander 212.

Motsch, W. L., siehe Kobe, K. A.

Mousa, A. A. Elektrometrischer p_H-Indicator 374.

Mueller, A., und Fox, S. H. Bestimmung von Nicotinsäure 468.

Mullowney, J., siehe Wilson, C. W.

Munier, R. Papierchromatographische Trennung von Nicotinsäure, Nicotinsäureamid, Trigonellin und Tryptophan 367.

Munro, J., siehe Reeves, R. E.

Muntz, J. A., siehe Miller 65.

Musante, A. F. S. Bestimmung von Öl in Raffinerieabwässern 385.

Musil, A., und Gagliardi, E. Antimonbestimmung mit Thioformamid 347.

Myasnaya, siehe Kachanova.

McNabb, W. M., Hazel, J. Fr., und Dantro, H. F. Bestimmung von Natrium 39.

Naghski, J., Feuske, C. S., und Couch, J. F. Trennung von Quercetin von Rutin 435.

Naoshi, siehe Shiga.

Nash, L. K., siehe Harris, F. E.

O'Neal, M. J., und Wier jr., T. P. Massenspektrometrische Analyse schwerer Kohlenwasserstoffe 356.

Neale, S. M., siehe Farrar, J.

Nechamkin, H. Nachweis von Bourbonal neben Vanillin 194.

Nehring, K., siehe Herrmann, R. Methodenbuch 229 [L]; sowie Zimmermann, G.

Nelson, L. S., und Laskowski, D. E. Nachweis von Nitro-, Nitroso- und Azoxyverbindungen 61.

Nelson, W. L., und Cretcher, L. H. Reaktion von Mannuronsäurelacton mit alkalischer Jodlösung 419.

Neuberg, C., und Kobel, M. Bestimmung von Sacchariden 31.

Neuss, J. D., O'Brien, M. G., und Frediani, H. A. Urtitersubstanz für das Karl-Fischer-Reagens 292.

Newburger, S. H. Nachweis von "Tweens" 389.

Newburger, S. H., und Jones, J. H. Bestimmung von Resorcin in Haarfarben 389.

Nicholas, J. W., und Pollak, F. F. Isolierung von Linien des Quecksilberbogens durch Filter 352.

Nichols, P. L., siehe Riemenschneider, R. W.

Nicolet, B., siehe Schinn, L. A.

Nicolas, L., Plante, J., und Burel, R. Herstellung von Maßlösungen 291.

Niederl, J. B., und McBeth, C. H. Mikro-Kjeldahl-Bestimmung 153.

Nikiforuk, G., siehe Sreebny, L. M.

Nikitina, E. S., siehe Kogan, A. E.

Dal Nogare, St., Norris, T. O., und Mitchell jr., J. Bestimmung von Acetaldehyd, Aceton und 1,2-Propylenglykol 59.

Nordfeldt, S., Svanberg, O., und Claesson, O. Rohfaserbestimmung 185.

Norman und Jenkins. Ligninbestimmung 397.

Norris, T. O., siehe Dal Nogare, St.

Norton, L. B., siehe Downing, G.

Norwitz, G. Schnellanalyse von Manganbronze 446. — Siehe auch Caroll, J.

McNulty, J. S., Center, E. J., und McIntosh, R. M. Bestimmung von Selen 309. — Siehe auch Tighe, J. J.

Nussenbaum, S. Papierchromatographische Bestimmung von Amylopektin, Amylodextrine und Amylose-Fettsäure 363.

Nutten, A. J., siehe Belcher, R.

Oelsen, W., u. Mitarb., Coulometrische Titrationen 330.

Ogg, C. L., Porter, W. L., und Willits, C. O. Acetylierung 221.

Ogston, A. G., siehe Johnston, J. P.

Okamoto, A. H., siehe Levine, S. W.

Okubo, T., siehe Katumura, Y.

Oldham, G., siehe Connolly, J. M.

Oliver, J., und Preston, C. Nachweis von Polyäthylenglykolen 389.

McOmie, J. F. W., siehe Pollard, F. H.

Oppenauer, R., siehe Reichstein, T.

Optik Carl Zeiss Jena VEB. Wagners Tabellen zur Ermittlung des Prozentgehaltes wäßriger Lösungen chemisch reiner Substanzen mit Hilfe des Zeiss-Eintauch-Refraktometers, ausgerüstet mit dem nicht heizbaren Meßprisma 200 [L].

Orten, J. M., siehe Frohman, C. E.

Osborn, G. H., und Johns, H. Flammenphotometrische Kalium- und Natriumbestimmung in Gesteinen und Mineralien 352.

Ossenberg-Neuhaus, H., siehe Rauterberg, E.

Osterberger, K., siehe Kratzl, K.

Oth, A. Turbidimetrische Titrationen 394.

Ottolino, G., und Valente, M. Reaktion auf Aldehyde 58.

Ovenston, T. C. J., siehe Robinson, A. M.

Overbeck, R. C., siehe Center, E. J.

Overell, siehe Lugg.

Owens, H. S., siehe Stark, J. B.

Pagliassotti, J. P., und Porsche, F. W. Spektrographische Bestimmung von Phosphor in Schmierölen 351.

Pannell, J. H., siehe Gaudin, A. M.

Parker, H. E., siehe Godfrey, P. R.

Parks, Th. D., siehe Agazzi, E. J.

Parr, Verbrennungsbombe 219, 220.

Parrack, A. L., siehe Jensen, F. W.

Parsons, D. S., siehe Fisher, R. B.

Partridge, S. M. Chromatographische Trennung von Zuckern 143. — Papierchromatographie 366.

Patel, C. B., siehe Hilditch, T. P.

Patterson, W. J., siehe Wichmann, H. J.

Patton, A. R., und Chism, P. Papierchromatographische Bestimmung von Aminosäuren 434.

Paul, siehe Dietzel.

Pavlenko, M. M., siehe Fedoseev, P. N.

Peacocke, A. R., siehe Jones, A. S.

Péat, S., Bourne, E., und Thrower, R. Natriumstärkeglykolat als Indicator 295.

Peltzer, J. Nachweis von Nitrat neben Nitrit 3.

Pénau, H., Hagemann, G., und Saïas, E. Penicillinbestimmung 466.

Pénau, H., Philippe, I., und Benoist, D. Bestimmung von Penicillinase 467.

Penkova, E. F., Dmitrieva, A. M., und Jakovlev, P. Ja. Phosphorbestimmung in titanhaltigen Stählen und Legierungen 313.

Perkow, W., und Koddebusch, H. Aufschlußverfahren bei der Bestimmung des Phosphors in organischen Verbindungen 189 [Or].

Perlès, R., siehe Fleury, P.

Perry, J. A. Infrarotspektrometrische Analyse von aromatischen C_{10}-Verbindungen 119. — Siehe auch Hadden, N.

Petrunina, R. M., und Tkačenko, N. S.

Philippe, I., siehe Pénau, H.

Phillips, J. P., und O'Hara, F. J. Titration von o-Oxychinolin und o-Oxychinaldin 63.

Philpotts, A. R., Thain, W., und Smith, P. G. Absorptionsmessungen im Ultrarot 354.

Picciotto, E., und van Styvendael, M. Lithiumbestimmung in Mineralien 426.

Pieruccini, R. Spektrochemische Bestimmung von Arsen 202. — Spektrographische Bestimmung von Nickel- und Kobalt-Spuren 203.

Pietsch, R., siehe Gagliardi, E.

Pilz, W., siehe Gagliardi, E.

Pin, P., siehe Cartier, P.

Pinchas, Sh., siehe Jaffe, J. H.

Pittman, F. K., siehe Schumb, W. C.

Pitts, J. N., siehe de Ford, D. D.

Plante, J., siehe Nicolas, L.

Pleat, B. G., Harley, J. H., und Wiberley, St. E. Infrarotspektralanalytische Bestimmung der Alkaloide 118.

Ploquin, J. Kjeldahlisierung N-haltiger heterocyclischer Verbindungen 154.

Podčajnova, V. N. Kupferbestimmung im Stahl 314.

Pohl, F., siehe Gorbach, G.

Pollak, F. F., siehe Nicholas, J. W.

Pollard, F. H., McOmie, J. F. W., und Elbeih, J. J. M. Analyse von Kationengemischen 279. — Nachweis von Kationen durch Papierchromatographie 278. — Papierchromatographie 283. — Qualitative Analyse anorganischer Verbindungen 279.

Pollard, F. H., McOmie, J. F. W., und Stevens, H. M. Analyse von Kationengemischen durch Papierchromatographie 280.

Pollard, siehe Cornfield.

Porsche, E. W., siehe Pagliassotti, J. P.

Porter, M. W., und Spiller, R. C. The Barker Index of Crystals 36 [L].

Porter, W. L. Papierchromatographische Trennung organischer Säuren und Alkaloide 146. — Siehe auch Ogg, C. L.

Pouradier, J., siehe Abribat, M.

Preston, C., siehe Oliver, J.

Pruner, G. Bestimmung von Vitamin B_1 156.

Pucher, G. W., Vickery, H. B., und Wakeman, A. J. Bestimmung von Äpfelsäure 401.

Pucher, G. W., Wakeman, A. J., und Vickery, H. B. Bestimmung von Äpfelsäure 401.

Pulido-Cuchi, F., siehe Fernández-Guttiérrez, F.

Pulido-Cuchi, F., und Hermandez-Guttiérrez, F. Bestimmung von p-Aminosalicylsäure 465.

Puranen, U. H., und Tomula, E. S. Rohfaserbestimmung 177ff.

Putnam, G. L., siehe Boelter, E. D.

Pyle, G. L., siehe Fields, P. R.

Quackenbusch, F. W., siehe Godfrey, P. R. 431.

Querol, M. C. A., und Wilson, C. L. Mikronachweis von Kationen 442.

Rabinovič, I. B., Kaplanskij, S. J., und Lebedeva, N. A. Kupferbestimmung in Kupfercyanidelektrolyten 233.

Raff, P., siehe Wittig, G.

Rakestaw, N. W., siehe Wooster, W. S.

Rameau, J. Th. L. B., und ten Have, J. Phosphorsäurebestimmung in pflanzlichem Material und im Boden 453.

Ramirez-Muñoz, J., siehe Burríel-Martí, F.

Ramsay, J. A. Flammenphotometrische Natriumbestimmung 354.

Rangnick, G. F., siehe Gemeinhardt, K.

Rauterberg, E., und Ossenberg-Neuhaus, H. Colorimetrische Phosphorsäurebestimmung 452.

Rauterberg, E., und Sandhoff, H. Humusbestimmung in Böden 454.

Rebers, P. A., siehe Dubois, M.

Reddi, K. K., siehe Kodicek, E.

Reelfs, D., siehe Gysin, M.

Reeves, A., und Crumpler, Th. B. Papierchromatographische Trennung von Metallen 290.

Reeves, R. E., und Munro, J. Photometrische Furfurolbestimmung 62.

Rehorst, J. Jodoformbildung aus Mannozuckersäuredilacton 419.

Rehorst, K., und Scholz, H. Einwirkung alkalischer Jodlösung auf d-Zuckersäuredilacton 419.

Reichen, L. E. Nickelbestimmung in Pflanzen 400.

Reichert, B. Bestimmung der Sulfonierungsprodukte bituminöser Schieferöle 455.

Reichstein, T., und Oppenauer, R. Konstitution von Reductinsäure 419.

Reilley, C. N., Cooke, W. D., und Furman, N. H. Coulometrische Titrationen 128. — Differentielle polarographische Titration 130. — Siehe auch Furman, N. H.

Reinartz, F., Lafos, H., und Wetzel, W. Chromatographische Trennung von Hefesterinen 436.

Reith, J. F., siehe Douwes, C. T.

Renard, M., und Deschamps, P. Mikrobestimmung des α-Amino- und Amidstickstoffs 238.

Renard, M., und Médart, J. Bestimmung des Amino- und Amidstickstoffs 238.

Repin, S. A., und Lobachina, O. S. Anwendung von Chloramin in der quantitativen Analyse 298.

Riccoboni, L., siehe Semerano, G.

Rice, E. W. Photometrische Bestimmung von Furfurol 62.

Rice, R. G., Keller, G. J., und Kirchner, J. G. Papierchromatographische Trennung von Aldehyden, Ketonen und Alkoholen 141.

Riddick, J. A., siehe Fossum, J. H., sowie Toops, E. E.

Riemschneider, R. W., Herb, S. F., und Nichols, P. L. Isolierung reiner Linolensäure 239.

Riemschneider, R., und Stuck, W. Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen. XV. Mitteilung: Bestimmung von d,l-α-1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan auf polarimetrischer Grundlage 115 [Or].

Rietz, E. G., siehe Fernandez, J. B.

Riley, J. P., siehe Hilditch, T. P.

Ripper, W. E., Greenslade, R. M., und Hartley, G. S. Bestimmung von OMPA 459.

Rittenberg, D., siehe Springson, D. B.

Rittener, siehe Lunge.

Roberts, D. W. Stickstoffbestimmung in Weizenblättern 237.

Robichaux, T., siehe West, Ph. W.

Robinson, A. M., und Ovenston, T. C. J. Einfaches Flammenphotometer 353.

Robinson, D. Z. Quantitative Analyse mit Ultrarot-Spektrophotometern 355.

Robinson, R. Papierchromatographische Trennung von Sulfonamiden 434.

Rockland, L. B., Blatt, J. L., und Dunn, M. S. Papierchromatographie von Aminosäuren 364.

Rockland, L. B., und Dunn, M. S. Chromatographische Bestimmung von Aminosäuren 144. — Papierchromatographische Bestimmung von Aminosäuren 365.

Rockstein, M., und Herron, P. W. Mikrobestimmung von Phosphat 48.

Rogers, R. A., siehe Inman, W. R.

Rollwagen, W. Prismenspektrograph 98.

Romano, C. Papierchromatographische Bestimmung von Kationen 282.

Romminger, K., siehe Franzke, Cl.

Rosenthal, I., siehe Elving, Ph. J.

Roth, H., siehe Kuhn, R.

Rothenfusser, siehe Optik Carl Zeiss Jena VEB 200 [L].

Rudakova, O. P., siehe Kaliničenko I. I.

Ruhemann, S. Herstellung von Hydrindantin 366. — Nachweis von Aminosäuren 79.

Runeberg, G., und Samuelson, O. Trennung des Molybdats von Alkalimetallen durch Austauscher 17.

Rusk, H. W., siehe Fahey, J. E.

Russel, R. C., siehe Harmon, D. D.

Rutherford, Ph., und Cha, L. A. Polarographische Bleibestimmung in Zink 359.

Rutkowski, H. R., siehe McFarren, E. F.

Rutten, A. M. G. Nachweis von Bourbonal neben Vanillin 194.

Ružikov, G. A. Bestimmung von Nitrit und Nitrat 385.

Saïas, E., siehe Pénau, H.

Salgó, E., siehe Köszegi, D.

Samuelson, O. Bestimmung von Chrom durch Ionenaustauscher 21. — Konstitution von Hexametaphosphat 420. — Siehe auch Runeberg, G.

Sandhoff, H., siehe Rauterberg, E.

Sands, M., siehe Elmore, W.

Sansoni, B., siehe Klement, R.

Sarten, P., siehe Jayme, G.

Sartori, G., und Liberti, A. Quecksilberjodidelektrode 126.

Šaškin, M. A. Farbreaktion auf Magnesium-Ion 378.

Sass, S., siehe Goldenson, J.

Satake, K., siehe Miyaki, K.

Sazanova, L. N., siehe Koršunov, J. A.

Sazanova, N. A., siehe Vaškov, V. I.

Schauenstein, E., und Treiber, E. Bestimmung von Xanthogenat und Trithiocarbonat in Viscose 239.

Schechter, M. S., und Haller, H. L. Colorimetrische Bestimmung von DDT 456. — Siehe auch Hall, S. A.

Scheler, R., siehe Thaler, H.

Schiemann, R., und Laube, W. Zur Bestimmung der Pentosane. Anwendung der bromometrischen Titration 26 [Or].

Schinkel, H., siehe Schuhknecht, W.

Schinn, L. A., und Nicolet, B. Bestimmung der Aminosäuren mit Perjodsäure 80.

Schleicher, A. Innerelektrolytische Titrationen 330 [Or].

Schleicher, A., und Bochem, J. Über die Einsatzfähigkeit einiger Methoden zur Bestimmung der Phosphorsäure in Wasser und wäßrigen Lösungen 4 [Or].

Schlösing und Wense. Kaliumbestimmung als Perchlorat 247.

Schmidt, A., siehe Fischer, W. M.

Schmidt, C. W., siehe Kaufmann, H. B.

Schmidt, H., siehe Dewald, W.

Schneider, A. Bestimmung von Äpfelsäure 401.

Schoeneman, R. L., siehe Mathers, A. P.

Schöniger, W., und Lieb, H. Bestimmung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin 410. — Mikrobestimmung von Carbonylgruppen 221.

Scholz, H., siehe Rehorst, K.

Schoorl, N. Zuckerbestimmung nach der Kupfermethode 415.

Schuhknecht, W. Gitter und Prisma in Industriespektrographen 81 [Or].

Schuhknecht, W., und Schinkel, H. Nachweis von Kohlenoxyd in Grubengas mit Spürröhrchen 231.

Schuldiner, J. A. Chromatographische Fluorescenzanalyse von Petroleumprodukten 435.

Schulek, E., und Bayer, I. Bestimmung von Allylalkohol 57.

Schumb, W. C., und Pittman, F. K. Trennung von Zirkonium und Hafnium 46.

Schurk, H., und Konopik, N. Analyse von Eisenhüttenschlacken 236.

Schwarzenbach, G. Komplexone 137. — Theorie der Potentiometrie 122.

Shorr, E., siehe Taussky, H. H.

Segal, L. Bestimmung von Formaldehyd 58.

Séguin, M., und Gramme, L. Analyse von Kupfer-Berylliumlegierungen 309.

Semerano, G., und Gagliardo, E. Polarographie der Elemente der Platingruppe 134.

Semerano, G., und Riccoboni, L. Differentialpolarographie 131.

Šemjakin, F. M., und Barskaja, S. I. Aluminiumbestimmung in Stählen, metallischem Chrom und Kobalt 314.

Sennewald, K., siehe Optik Carl Zeiss Jena VEB 200 [L].

Senkus, M., siehe Craig, J. T.

Sergeeva, T. S., siehe Gurvic, S. S.

Seyb jr., E., und Kleinberg, J. Bestimmung von Superoxydsauerstoff 39.

Shaefer, W. E., und Balling, W. J. Verseifung schwer verseifbarer Ester 240.

Shaffer, C. B., und Critchfield, F. R. Nachweis von Polyäthylenglykolen 389.

Shaw, B. M. Apparat zur Alkyljodidbestimmung 53.

Shaw, W. H. C., und Jefferies, J. P. Bestimmung von Phenadoxon 463.

Shaw, W. M., und MacIntire, W. H. Titration von Carbonat 451.

Shepard, D. L., und Jacobs, M. B. Mikro-Kjeldahl-Apparat 154. — Siehe auch Jacobs, M. B.

Sheppard, Wm. J., siehe Heine jr., K. S.

Shiga und Naoshi. MAILLARD-Reaktion 35.

Shraitman, S. S. Magnesiumbestimmung mit Titangelb 255.

Shreve, O. D., Heether, M. R., Knight, H. B., und Swern, D. Infrarote Absorptionsspektra von Epoxy-Bestandteilen 355. — von Hydroperoxyden und Peroxyden 355.

Shriner, R. L., siehe Teeters, W. O.

Šícho, V., siehe Beran, M.

Siebeneck, H. Viscosimetrische Tabellen und Tafeln 36 [L].

Siegel, W. Kieselsäurebestimmung 215.

Siegfriedt, R. K., Wiberley, J. S., und Moore, R. W. Schwefelbestim-

mung in organischen Verbindungen 219. — Siehe auch Wiberley, J. S.

Sierra, F., und Monllor, E. Kakothelin als Redox-Indicator 294.

Siggia, S., und Kervenski, I. R. Bestimmung von Alkoholen in Gemischen mit Aminen 221.

Silaeva, E. V., siehe Syrokomskij, V. S.

Siler, V. E., siehe Weiss, H. V.

Simard, R. G., Hasegawa, I., Bandaruk, W., und Headington, C. E. Infrarotspektroskopische Bestimmung von Öl und Phenolen in Wasser 119.

Šimek, B. G. Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 237.

Simmich siehe Splittgerber, A.

Simon, H. S., siehe Gunther, F. A.

Singer, A. J., und Stern, E. R. Bestimmung von Bis-chlorphenol 62.

Skramovsky, St. Acidimetrische Sublimatbestimmung 212.

Skrynnik, E. N., siehe Burkat, S. E.

Slavin, M. Gitterspektrograph 98.

Slobod, R. L. Trennung von Äthan und Methan 377.

van Slyke, D., Hiller, A., und MacFadyen, D. A. Bestimmung von Aminosäuren 80.

Smelik, J., und Käs, H. Polarographie der Leichtmetalle 131.

Smith, A. H., siehe Frohman, C. E.

Smith, C. M., siehe Gross, C. R.

Smith, F., siehe Dubois, M.

Smith, J., Alkemade, C. T. J., und Verschure, J. C. M. Flammenphotometrische Bestimmung von Natrium und Kalium in Blutserum 353. — Siehe auch Sollenberger, C. L.

Smith, J. R., siehe Dinneen, G. U.

Smith, L., siehe Frederickson, L. D.

Smith, P. G., siehe Philpotts, A. R.

Smith, W. V., siehe Southern, A. L.

Snider, L. T., siehe Fernandez, J. B.

Snijders, C. J. Bestimmung von Stärkeäthern 61.

Sollenberger, C. L., und Smith, J. Bestimmung von Wismut in Wolframerzen 317.

Sommereyns, Gh., siehe Lacourt, A.

Somogyi, M. Trennung der Proteine von Zucker 144.

Sørensen, P. Bestimmung von 4-Chloro-2-methylphenoxy-Essigsäure 210.

Sorkin, E., siehe v. Hahn, H.

Southern, A. L., Morgan, H. W., Keilholtz, G. W., und Smith, W. V. Bestimmung von isotopischem Stickstoff und Kohlenstoff 205.

Southern, H. K., siehe Ingram, G. B.

Sperber, E. Elektrodialyse 438.

Sperlich, H., siehe Bergner, K. G.

Spiller, R. C., siehe Porter, M. W.

Splittgerber, A., und Simmich. Phosphatbestimmung in Kesselwasser 9.

Spriano, C., siehe Di Modica, G.

Springson, D. B., und Rittenberg, D. Stickstoffbestimmung 439.

Sproull, R. C., und Gettler, A. O. Bestimmung von Wismut in Wolframerzen 317.

Sreebny, L. M., und Nikiforuk, G. Komplexbindung von Calcium durch Trilon B 179.

Stacey, M., siehe Bayly, R. J.

Stählin, A., siehe Herrmann, R. Methodenbuch 229 [L].

Stammbach, K., siehe Gübeli, O.

Stanier, J. E., siehe Johnston, J. P., sowie Ogston, A. G.

Stanley, E. L., siehe Clarke, D. G.

Stark, J. B., Goodban, A. E., und Owens, H. S. Papierchromatographischer Nachweis organischer Säuren 147

Steel, A. E. Papierchromatographische Trennung von Sulfonamiden 369.

Stein, W. H., und Moore, S. Chromatographie 438. — Siehe auch Moore, S.

Steinbach, N., siehe Fischer, W. M.

Steiner, O. Alkoholbestimmung neben Aminen 221.

Stephen, W. I., siehe Belcher, R.

Stern, E. R., siehe Singer, A. J.

Stevens, H. M., siehe Pollard, F. H.

Stevens, R. E., und Lakin, H. W. Chromograph 400.

Steyermark, P. R. Massenspektrometrische Bestimmung von Kohlenstoff in Stahl 120.

Stiff, H. A., und Castillo, J. C. Colorimetrische DDT-Bestimmung 456.

Stitt, F., Bickoff, E. M., Bailey, G. F., Thompson, C. R., und Friedländer, S. β-Carotinbestimmung in Pflanzensubstanzen 453.

Stock, J. T., und Heath, P. Mikroschwefelwasserstoffapparat 300.

Stohlmann, J. Wm., siehe Hall, S. A.

Stone, H. W., und Eichelberger, R. L. Titration von gelöstem Sauerstoff 210.

Stone, J. E., und Blundell, M. J. Oxydation von Lignin 396.

Straat, H. W., siehe Forrest, J. W.

Strain, H. H., und Sullivan, J. C. Papierchromatographie im elektrischen Feld 139.

Strasheim, A. Spektrographische Bestimmung von Uran in Uranerzen 203.

Stricks, W., siehe Kolthoff, I. M.

Stuck, W., siehe Riemschneider, R.

van Styvendael, M., siehe Picciotto, E.

Suchareva, N. D., siehe Vaškov, V. I.

Sullivan, J. C., siehe Strain, H. H.

Summerson, W. H., siehe Baker, S. B.

Sutherland, W. W., siehe Hillenbrand, E. F.

Suzuki, M., siehe Katumura, Y.

Svanberg, O., siehe Nordfeldt, S.

Swann, M. H. Nachweis von pflanzlichen Harzen und Harzsäureestern 387.

Swann, W. B., siehe Zahner, R. J.

Swern, D., siehe Shreve, O. D.

Syrokomskij, V. S., und Gubel'bank, S. M. Nickelbestimmung in Stahl und Erzen 316.

Syrokomskij, V. S., Silaeva, E. V., und Avilov, V. B. Stabilisierung von Titan(III)-lösung 321.

Täufel, K., und Iwainsky, H. Zur reduktometrischen Bestimmung von Glucose in Gegenwart von Aminosäuren 31 [Or].

Tananaev, I. V., und Kozlov, A. S. Kaliumbestimmung 40.

Tananaev, N. A., und Chovjakova, R. F. Bestimmung von Zirkonium in Platin 311.

Tananaev, N. V., und Dubova, M. J. Kupferbestimmung im Stahl 314.

Tanenbaum, M., und Bricker, C. E. Mikrobestimmung von Formaldehyd 222.

Tanford, C., und Epstein, J. Polarographie von Proteinlösungen 134.

Tang, Ch. S., siehe Elving, Ph. J.

Tate, C. W., siehe Edwards jr., W. R.

Tatter, C. W., siehe Choi, R. P.

Taussky, H. H., und Shorr, E. Bestimmung von Citronensäure 404.

Taylor, T. G., siehe Tinsley, J.

Teeters, W. O., und Shriner, R. L. Herstellung von Ninhydrin 365.

Teicher, H., und Gordon, L. Trennung von Eisen(III) von Aluminium mit Anionenaustauschern 361.

v. Telegdy-Kováts, L. Bestimmung von Bourbonal neben Vanillin 194.

Tennent, D. M., Whitla, J. B., und Florey, K. Verbesserungen der papierchromatographischen Technik 432.

Tepe, J. B., siehe John, C. V. St.

Terrier, J. Fettbestimmung 155.

Thain, W., siehe Philpotts, A. R.

Thaler, H., und Scheler, R. Nachweis von Annatto und Buttergelb 67.

Thomason, P. F., siehe Horton, A. D.

Thompson, C. J., siehe Dinneen, G. U.

Thompson, C. R., siehe Stitt, F.

Thomsen, L. M. Kieselsäurebestimmung in Lösungen von Silicofluorwasserstoffsäure 214.

Thrower, R., siehe Péat, S.

Tighe, J. J., McNulty, J. S., und Center, E. J. Bestimmung von Schwefel in Naphthalin 392.

Tindall, J. B., siehe Craig, J. T.

Tinsley, J., Taylor, T. G., und Moore, J. H. Bestimmung von gebundenem Kohlendioxyd 451.

Tkačenko, N. S., und Petrunina, R. M. Vanadinbestimmung in Eisenerzen 318.

Toal, J. N., und Daniel, E. P. Mikrobestimmung von Stickstoff 152.

Tödt, R., siehe Freier, R.

Töller. Alkalimetrische Phosphatbestimmung 9.

Toennies, G., und Kolb, J. J. Papierchromatographie von Aminosäuren 364.

Toensing, C. H., und McKinney, D. S. Analyse von Kohlendioxyd und -monoxyd 377.

Tollens, B., und Flint, F. Bestimmung von Pentosan 30.

Tomula, E. S., siehe Puranen, U. H.

Toops, E. E., und Riddick, J. A. Bestimmung von Lindane 76.

Townend, J., siehe Milner, G. W. C.

Treiber, E., siehe Schauenstein, E.

Trenner, N. R., und Buhs, R. P. Isolierung von Kalium-Benzylpenicillinat 210.

Trishin, F. I. Gerät für coulometrische Titrationen 128.

Trogus, C., siehe Wadano, M.

Trostel, L. J., und Vynne, D. J. Bestimmung von Quarz in Silicaten 234.

Truhaut, R. Bestimmung von Trichloräthylen in der Luft und in biologischem Material 304. — siehe auch Fabre, R.

Tsuzuki, Y., Miwa, M., und Kobayashi, E. Phosphorbestimmung in organischen Substanzen 155.

Tulčinskij, M. N. Bestimmung reduzierender Zuckerarten 61.

Turkevič, N. M., und Makucha, M. P. Bestimmung organischer Schwefel-(II)-verbindungen 56.

Turner, S. E., siehe Morgan, L. O.

Ubaldini, I. Mercaptobenzothiazol für gravimetrische Bestimmungen 125.

Ubaldini, I., und Guerrieri, F. Bestimmung von Anthracen und Cadmium 297.

Uhrig, K., und Levin, H. Bestimmung von freiem Schwefel in Benzin 393.

Ullmann, F., und Dieterle, P. Herstellung von Tetramethylbenzidin 293.

Unterzaucher, J. Elementaranalytische Sauerstoffbestimmung 217.

Urone, P. F., und Woggs, W. E. Schwefeldioxydbestimmung in der Atmosphäre 381.

Utzinger, M., siehe Willstätter, R.

Vajsman, G. A., und Jampolskaja, M. M. Bestimmung der Salze organischer Säuren mit Ionenaustauschern 362.

Valente, M., siehe Ottolino, G.

Vas, K. Nachweis von Di- und Tricarbonsäuren 148.

Vaškov, V. I., Kazakova, T. P., Sazanova, N. A., und Suchareva, N. D. Bestimmung von DDT auf Weizenkörnern 455.

Večeřa, M., siehe Jureček, M.

Vela, L. G., siehe Jensen, F. W.

Venet, A.-M., siehe Abribat, M.

Verschure, J. C. M., siehe Smith, J.

Veselovskaja, I. M., und Korickaja, V. G. Chrombestimmung in Carbidfällungen 315.

Vickery, H. B., siehe Pucher, G. W.

Vignial, P., und Andrieux, J. L. Bestimmung von CaC_2 und CaO in metallurgischen Produkten 233.

Vodehnal, J., siehe Kössler, I.

Volmar, Y., siehe Ebel, J. P.

Volz, G., siehe Dann, O.

Voronin, P. F. Bestimmung von Eiweiß- und Fettstoffen in Nährrationen 64.

Voronkov, M. G., und Ciper, F. P. Neue organische Reagenzien auf Cu, Hg, Pt und Pd 378.

de Vries, G,. siehe van Dalen, E.

Vynne, D. J., siehe Trostel, L. J.

Wachtmeister, C. A. Papierchromatographische Trennung von Oxyverbindungen 145.

Wadano, M., Trogus, C., und Hess, K. Hydrolyse der Polymeren des Formaldehyds 386.

Wagner, H. Verbrennungsapparatur zur Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung 151.

Wagner, K. G. Bestimmung von Bourbonal 195.

Wakeman, A. J., siehe Pucher, G. W.

Walker, W. R., und Lederer, M. R_f-Werte von Metallen 286.

van der Walle, M., siehe Lacourt, A.

Wang, Y. L., und Kodicek, E., Papierchromatographische Bestimmung von Pyridinverbindungen 368.

Wantier, G., siehe Lacourt. A.

Ward, F. N. Molybdänbestimmung in Böden und Gesteinen 318.

Watson, G. M., siehe Jensen, F. W.

Way, R. M., und Gailey, W. R. Papierchromatographische Trennung von Vanillin und Bourbonal 195.

van Wazer, J. R. u. Mitarb. Konstitution von Polyphosphaten 424.

Wehber, P., und Hahn, H. Maßanalytische Bestimmungen mit verbesserten Reduktor-Büretten. I. Die Bestimmung des Eisens. 321 [Or]. — Die Bestimmung des Titans 325 [Or].

Weiner, R., und Koller, L. Ein einfaches Gerät für Leitfähigkeitstitrationen 241 [Or]. — Schnellanalytische Bestimmung von Kalium durch Leitfähigkeitstitration 246 [Or].

Weiss, H. V., Siler, V. E., und Buechler, P. R. Chrombestimmung in Katgut 450.

Weissberg, S. M., und Dawydow, A. P. Vanadinbestimmung in Eisenerzen 318.

Welch, E. T., siehe Huckabay, W. B.

Wender, S. H., siehe Gage, Th. B.

Wendt, H., siehe Jander, G.

Wennerstrand, B., siehe Kinnunen, J.

Wense, siehe Schlösung.

West, Ph. W., Robichaux, T., und Burkhalter, T. S. Analyse mit Hochfrequenzoszillator 443.

Westphal, O., siehe Lüderitz, O.

Wetzel, W., siehe Reinartz, F.

Weygand, F., und Csendes, E. Nachweis von Endiolen und Enolen der 1,3-Diketone 380.

de Whalley, H. C. S., Albon, N., und Gross, D. Chromatographische Trennung von Zuckern 143.

Whitla, J. B., siehe Tennent, D. M.

Wiberley, J. S., Siegfriedt, R. K., und Dipaola, L. J. Bestimmung des n-Pentan- und Benzolunlöslichen in Schmierölen 394. — Siehe auch Siegfriedt, R. K.

Wiberley, St. E., siehe Lacoste, R. J., sowie Pleat, B. G.

Wichmann, H. J., Patterson, W. J., Clifford, P. A., Klein, A. K., und Claborn, H. V. Bestimmung von DDT 456.

Wickert, K., und Ipach, E. Sauerstoffbestimmung im Wasser 307. — Siehe auch Freier, R.

Wieland, Th., und Bauer, L. Papierchromatographische Bestimmung von Purinen und Pyrimidinderivaten 366.

Wieland, Th., und Feld, U. Papierchromatographie von Oxycarbonsäuren 146.

Wieland, Th., und Wirth, L. Retentionsanalyse 146.

Wier jr., T. P., siehe O'Neal, M. J.

Willard, H. H., und Furman, N. H. Grundlagen der quantitativen Analyse 426 [L].

Williams, R. J., und Kirby, H. Technik der Papierchromatographie 281.

Williamson, G. R., siehe Farrar, J.

Willits, C. O., siehe Ogg, C. L.

Willson, A. E. Schnellbestimmung von Magnesium 41.

Willstätter, R., und Utzinger, M. Nachweis von Methoxyl neben Äthoxyl 53.

Wilson, C. L., siehe Alvarez Querol, M. C.

Wilson, C. W., Baier, R., Genung, D., und Mullowney, J. Bestimmung von Parathion 78.

Wilson, H. N., Lees, D. S., und Broomfield, W. Radiometrische Bestimmung des Kaliumgehaltes in Düngesalz 207.

Wilson, J. B., und Keenan, G. L. Bourbonalsemicarbazon, Schmelzpunkt 197.

Wilson, K. W., Anderson, F. E., und Donohoe, R. W., Trennung von Aminen 381.

Winteringham, F. P. W. Brombestimmung durch Radioaktivierungsanalyse 208. — Radiometrische Analyse 206.

Winteringham, F. P., Harrison, A., und Bridges, R. G. Papierchromatographische Trennung von DDT-Derivaten 369.

Wirth, H. Bürette für Mikrogasanalyse 299.

Wirth, L., siehe Wieland, Th.

Wise, C. S., siehe Jeanes, A.

Wise, E. N. Titrationsgerät für Redox-Titrationen 124.

Withmoyer, R. B. Alphazurin G als Indicator 293.
Wittig, G. Tetraphenylborkalium 247.
Wittig, G., und Raff, P. Tetraphenylborsalze 99.
Wojahn, H. Bestimmung von Thioharnstoff-Verbindungen 464.
Wolf, J. Untersuchungen zur Methodik der Bestimmung von Äpfelsäure nach Pucher u. Mitarb. 401 [Or].
Wood, R. W. Gitter für Spektrographen 98.
Woodhead, H. B., siehe Brindle, H.
Woods, J. T., und Mellon, M. G. Colorimetrische Phosphorsäurebestimmung 15.
Wooster, W. S., und Rakestaw, N. W. Phosphatbestimmung in Meerwasser 383.
Wright, M. L., siehe Freund, H.
Yamada, A., siehe Momose, T.
Young, H. Y., und Gill, R. F. Magnesiumbestimmung in Pflanzengewebe 399.
Young, J. G., siehe Hiskey, C. F.
Zahner, R. J., und Swann, W. B. Chromatographische Trennung von Phenolen 371.
Zervas, L., siehe Bergmann, M.
Ziliani, G. Bestimmung des Sauerstoffs in Stahl 312.
Zimmermann, G., und Nehring, K. Anfertigung von Übersichtschromatogrammen 433.
Zimmermann, M. Colorimetrische Phosphorsäurebestimmung 13.
Zincke, Th. Reaktion zwischen Halogencyan, aromatischen Aminen und Pyridin 270.
Zýka, J., siehe Kalvoda, R.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.
Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Abietinsäure, Nachweis 388.
Abwässer, Bestimmung von Spuren radioaktiven Materials 209.
Absorptions-Spektralanalyse (Mayer-Luszczak) 36 [L].
Absorptionsspektralanalyse, Anwendungsgrenzen 205.
Acetaldehyd, Bestimmung kleiner Mengen 59.
Acetanilid, percuprimetrische Titration 376.
Acetessigsäure, percuprimetrische Titration 376.
Aceton, Bestimmung kleiner Mengen 59; Bestimmung in Cyclohexanol 60.
Acetophenon, polaragraphische Bestimmung 432.
Acetylaceton, Nachweis 380.
Acetylierung 221.
Acetylmethylcarbinol, Bestimmung in Citronenessig 66.
Aconitate, Bestimmung von Aconitsäure 226.
Aconitsäure, Bestimmung neben Itaconsäure 226.
cis-Aconitsäure, chromatographische Trennung 437.
Acrichin, Bestimmung 160.
Adenin, papierchromatographische Bestimmung 433.
Adipinsäure, Trennung von Sebacinsäure 226.
Adrenalin, papierchromatographischer Nachweis 145.
Äpfel, Bestimmung von Glyoxalidinfungiciden 72.
Äpfelsäure, Bestimmung nach Pucher und Mitarb. 401.
Aerosole, Fluorbestimmung 306.
Äthan, Bestimmung in Gemischen mit Methan und Luft 377.
Äthanol, Bestimmung von Methanol 57; papierchromatographischer Nachweis von Methanol 141; R_f-Wert 141.
Äthanolamin, chromatographische Trennung 372.

Äthoxyl, Nachweis 53.

Äthylbenzol, Bestimmung des Styrolgehaltes 391.

Äthylenchlorhydrin, R_f-Wert 141.

Äthylendiamin, percuprimetrische Titration 376.

N(1-naphthyl)-äthylendiamin-hydrochlorid, Reagens auf Nitrat und Nitrit 48.

Äthylendiamintetraessigsäure zur Bestimmung des Farbstoffgehaltes in Lackfarbstoffen 239; siehe auch Trilon B, Komplexon III.

Äthylenglykol, percuprimetrische Titration 376.

Äthyl-p-nitrophenyl-thiophosphat (Parathion), Bestimmung 458.

Äthylsilicat, Bestimmung in der Luft 304

Äthylthioharnstoff, Bestimmung 53.

Äthylxanthogensäure-n-nonylester, argentometrische Bestimmung 56.

Agmatin, papierchromatographischer Nachweis 145.

Alanin, chromatographische Trennung 372; papierchromatographische Bestimmung 363, 365.

β-Alanin, Bestimmung 401; chromatographische Trennung 372.

Aldehyde, Nachweis 58; papierchromatographische Trennung 141.

Aliphatische Alkohole, massenspektrometrische Analyse 120.

Alkaliionen, Trennung mit Ionenaustauschern 137.

Alkalimetalle, Bestimmung durch Differentialpolarographie 131; Trennung von Molybdat durch Ionenaustauscher 17.

Alkaloide, infrarotspektralanalytische Bestimmung 118; papierchromatographische Trennung 146; Verteilungschromatographische Trennung 149.

Alkohol, Bestimmung in der Luft 231; in wäßrigen Lösungen 231.

Alkohole, Bestimmung neben Aminen 221; papierchromatographische Trennung 140, 141, 435.

Alkoxylgruppen, Nachweis 53.

Alkylalkoxysilane, Nachweis 391.

Alkylchlorsilane, Nachweis 390.

Alkylgruppen, Identifizierung der am Sauerstoff oder Stickstoff gebundenen Gruppen 53.

Alkylhalogenide, Identifizierung 54.

Alkylimide, Bestimmung 53.

Alkyljodide, Bestimmungsapparat 53.

Allylalkohol, bromatometrische und acidimetrische Bestimmung 57.

o-Allyloxybenzylalkohol, Bestimmung der CH_2OH-Gruppe 221.

Alphazurin G, Umschlagspotential und Indicatorkorrektur 293.

Aluminium, colorimetrische Bestimmung mit „Diaminreinblau FFG" 314; papierchromatographische Bestimmung 282, 289; polarographische Bestimmung in Wasser 429; Bestimmung durch Differentialpolarographie 131; spektrographische Bestimmung in Magnesit 351; Trennung von kleinen Eisenmengen 361; Bestimmung in Kupferlegierungen 446; in Mangan-bronze 447; in Stählen, metallischem Chrom und Kobalt 314.

Aluminiumlegierungen, elektrometrische Magnesiumbestimmung 310; photometrische Kupferbestimmung 449; polarographische Chrombestimmung 132.

Aluminiumsulfat, alkalimetrische Bestimmung 375.

Amidonaphtholrot 6 B, Bestimmung von Aminoacetanilid 388.

Amidosulfonsäure, siehe auch Sulfamate.

Amine, Identifizierung und Trennung 381; papierchromatographischer Nachweis 145, 434.

p-Aminoacetanilid, Bestimmung in Amidonaphtholrot 6 B 388.

Aminoadipinsäure, chromatographische Trennung 372.

α-Amino-n-Buttersäure, chromatographische Trennung 372.

1-Amino-2-naphthol-6-sulfosäure, siehe Eikonogen 378.

Aminosäuren, Analyse 79; Bestimmung mit Kaliumkupfer(III)-perjodat 54; chromatographische Trennung 371; chromatographische Trennung N^{15}-haltiger Säuren 437; papierchromatographische Bestimmung und Trennung 140, 144, 363, 434; Retentionsanalyse 146; Trennung durch Extraktionsanalyse 443; Bestimmung von Glucose neben Aminosäuren 31.

α-Aminosäuren, Stickstoffbestimmung 238.

p-Aminosalicylsäure (PAS), amperometrische Bestimmung 463; jodometrische Bestimmung 465.

Aminostickstoff, Bestimmung 439.

Aminoverbindungen, colorimetrische Bestimmung 54.

Ammoniak, Bestimmung in bituminösen Schieferölen 455; in der Luft 231; in Seewasser 383; Bestimmung des Pyridingehaltes 270.

Ammonium sulfobituminosum, Analyse 455.

Amperometrische Titrationen 125.

Amylodextrine, papierchromatographische Bestimmung 363.

Amylopektin, papierchromatographische Bestimmung 363.

Amylose-Fettsäure-Komplexe, papierchromatographische Bestimmung 363.

Aneurin, percuprimetrische Titration 376; Bestimmung in Lebensmitteln 156/7; in Milch 158; siehe auch Vitamin B_1.

Arglesit, Nachweis von Blei 442.

Anilin, percuprimetrische Titration 376; Trennung von Chinolin 381.

Annatto, Nachweis in Speisefetten 67.

Anorganische Ionen, Chromatogramme 291; Trennung durch Papierchromatographie 278.

Anorganische Verbindungen, qualitative Analyse durch Papierchromatographie 279.

Anstrichmittel, Nachweis von Harzen und Harzsäureestern 387.

Anthracen, Bestimmung mit Maleinsäureanhydrid 297; colorimetrische Bestimmung 37.

Anthracensuccinanhydrid, Reagensdarstellung 297.

Antibiotika, Trennung durch Extraktionsanalyse 443.

Antimalariabasen, Trennung durch Extraktionsanalyse 443.

Antimon, Mikronachweis 441; Nachweis durch Papierchromatographie 279, 282; Nachweis in Antimonit 442; Bestimmung mit Chrom(II)-salzlösung 40; mit Permanganat 292; mit Thioformamid 347; mit Trithiokohlensäure 344; amperometrische Titration an Vibrierelektrode 127; Titration mit Bromat 295; Trennung von As und Sn durch Papierchromatographie 140; Ursubstanz zur Titerstellung von Permanganatlösung 292; Natriumbestimmung in antimonhaltigen Proben 211.

Antimon(III)-chlorid, Mikronachweis 440.

Antimonit, Nachweis von Antimon 442.

Antimonsulfid, Umwandlung der roten in die schwarze Modifikation 345.

Apfelpektin, Bestimmung von Zuckern nach Hydrolyse 416.

Apoatropin, chromatographischer Nachweis 149.

Apohyoscin, chromatographischer Nachweis 149.

Apparate, Apparat zur Wasserdampfdestillation und Extraktion 300; Mikroschwefelwasserstoffapparat 300.

l-Arabinose, Reduktionswirkung 417.

Aramit, Bestimmung 461.

Arginin, papierchromatographische Bestimmung 363, 364, 365; chromatographische Isolierung 438; chromatographische Trennung 372.

ARL Spektrograph 94.

Aromatische Aldehyde, polarographische Bestimmung 432.

Aromatische Amine, Trennung durch Extraktionsanalyse 443.

Aromatische Azoxyverbindungen, Nachweis 61.

Aromatische C_{10}-Verbindungen, infrarot-spektrometrische Analyse 119.

Aromatische Ketone, polarographische Bestimmung 432.

Aromatische Nitrosoverbindungen, Nachweis 61.

Aromatische Nitroverbindungen, Nachweis 61.

Aromatische Oxyaldehyde, papierchromatographische Trennung 145.

Aromatische Säuren, Trennung durch Extraktionsanalyse 443.

Arsen, Nachweis durch Papierchromatographie 279, 281, 282; spektralanalytischer Nachweis 202; amperometrische Titration an Vibrierelektrode 127; Titration mit Hypochlorit und Bromat 295; Trennung von Sn und Sb durch Papierchromatographie 140; Bestimmung in Haaren durch Neutronen-Aktivierungsanalyse 427; elektrometrischer p_H-Indicator 374.

Arsenige Säure, Titration mit Arsenindicatorelektrode 375.

Arsensäure, Titration mit Arsenindicatorelektrode 375.

Arylalkoxysilane, Nachweis 391.

Arylchlorsilane, Nachweis 390.

Asche, Bestimmung in Mineralölen 393.

Aschenbestandteile, Bestimmung in Pflanzen 397.

Ascorbinsäure, Nachweis 380; colorimetrische Bestimmung 158; Bestimmung in Pflanzensubstanzen 159; Stabilisierung von Ascorbinsäurelösung 109, 159; siehe auch Vitamin C.

Ascorbinsäuremaßlösung, Stabilisierung 109, 159.

l-Ascorbinsäure, siehe Vitamin C.

Asparagin, chromatographische Trennung 372.

Asparaginsäure, Bestimmung 80, 401; chromatographische Bestimmung 438; chromatographische Trennung 372; papierchromatographische Trennung 363; Stickstoffbestimmung 238.

Atmosphärische Luft, Bestimmung des Schwefeldioxydgehaltes 381; Bestimmung von Vanadium- und Zirkon-Spuren 302.

Atropin, chromatographischer Nachweis 149.

Ausführung qualitativer Analysen anorganischer Stoffe (Biltz-Fischer) 350 [L].

Austauschersäule 18.

Automatische Titrationsgeräte 124.

Azofarbstoffe, spektrophotometrische Identifizierung 319.

Azulen-Kohlenwasserstoffe, Trennung durch Extraktionsanalyse 443.

Babbittmetall, Tellurbestimmung 309.

Badewasser, Desinfektion 271.

Badional-Bayer, siehe Sulfanilthioharnstoff 464.

Baird-Spektrographen 86.

Bakterienrohfiltrate, Stickstoffbestimmung 154.

Bakteriologie und Serologie (Hallmann) 320 [L].

Barium, potentiometrische Bestimmung 123; spektrochemische Bestimmung 201. R_f-Wert 284.

Basen, automatische coulometrische Titration 127.

Bastioryl-Gaba, siehe Tetramethylthioharnstoff.

Benzaldehyd, polarographische Bestimmung 432.

Benzhydrol, Bestimmung der CH_2OH-Gruppe 221.

Benzin, Bestimmung des freien Schwefels 393.

Benzoesäure, Bestimmung in Salzen durch Ionenaustausch 362.

Benzol, Bestimmung in der Luft 231; Bestimmung in Vergasertreibstoffen und in Schmierölen 231; Schnellanalyse des Gemisches mit Wasser und Methyläthylketon 443.

Benzophenon, polarographische Bestimmung 432.

Benzylalkohol, Bestimmung der CH_2OH-Gruppe 221; R_f-Wert 141.

K-Benzylpenicillinat, Isolierung 210.

Benzylrhodanid, argentometrische Bestimmung 55.

Berliner Blau, Einwirkung von Natriumcitrat 442.

Bernsteinsäure, chromatographische Trennung 437; Titration mit Arsenindicatorelektrode 375.

Beryllium, Bestimmung durch (γ, n)-Kernreaktion 428; Analyse von Kupfer-Beryllium-Legierungen 309; R_f-Wert 284.

Beryllium-Verbindungen, Indiumbestimmung 444.

Biologische Flüssigkeiten, flammenphotometrische Natrium- und Kaliumbestimmung 354.

Biologisches Material, Nachweis von Wismut 348; papierchromatographischer Nachweis von Aminen 145; Bestimmung von Pyridin 305; von Trichloräthylen 304; von Trichloressigsäure 305; von Carbonat 451; flammenphotometrische Bestimmung von Kalium und Natrium 353; Mikrostickstoffbestimmung nach Kjeldahl 153.

Biotin, Trennung durch Extraktionsanalyse 443.

Bis-chlorphenol, Bestimmung 62.

Bis(2-oxy-5-chlorphenyl)methan, Bestimmung 62.

Bis-(oxymethyl)-harnstoff, Bestimmung der CH_2OH-Gruppe 221.

Blei, Mikronachweis 441; Nachweis durch Papierchromatographie 279, 281, 282; Nachweis in Mineralien 442; polarographische Bestimmung in Zink 358; potentiometrische Bestimmung 123; spektrochemische Bestimmung kleinster Mengen 201; Trennung von Iridium 216; von Molybdän 20; Bestimmung in Manganbronze 447; in Nichteisenlegierungen 448; in Überzügen auf Eisen 317.

Bleiamalgam-Elektrode 122.

Bleichbad, Bestimmung des Erschöpfungsgrades 75.

Bleinitrat, alkalimetrische Bestimmung 375.

Bleioxyd, Bestimmung in Gegenwart von Blei 449.

Blut, Bestimmung von Fluor 51; von Pyridin 306; von Trichloräthylen 304; chromatographische Bestimmung organischer Säuren 437; polarographische Bestimmung von Digitoxin und Gitoxin 136.

Blutserum, flammenphotometrische Natrium- und Kaliumbestimmung 353.

Boden, Bestimmung von Humus 454; von Molybdän 318; von Phosphat 237, 453; flammenphotometrische Kalium- und Natriumbestimmung 352; polarographische Kupfer- und Zinkbestimmung 428; spektrographische Bestimmung von Spurenelementen 201.

Borsäure, Titration mit Arsenindicatorelektrode 375; Trennung von Kationen mit Ionenaustauschern 138.

Bourbonal, Bestimmung neben Vanillin 194; papierchromatographische Trennung von Vanillin 195.

Brenzcatechin, Nachweis 380; percuprimetrische Titration 376.

Brenztraubensäure, chromatographische Trennung 437.

Brom, Bestimmung durch Radioaktivierungsanalyse 208; radiometrische Bestimmung des Isotops Br^{82} 206; Bestimmung in Quecksilberbromid 43.

Bromid, Farbreaktion 51; mercurimetrische Bestimmung 51; Bestimmung in Bleichbädern 75.

α-Brom-n-Buttersäure, Halbstufenpotential 358.

Bronzen, Spektralanalyse archeologischer Bronzen 204.

Buchenholz, Bestimmung von Zuckern und zuckerhaltigen Stoffen 415.

Butanole, R_f-Werte 141.

Buttergelb, Nachweis in Speisefetten 67.

Buttersäure, Bestimmung in Cellulosestern 395.

sec-Butylbenzol, infrarotspektrometrische Bestimmung 119.

Butyl-Cellosolve 42.

Butyrometer, Nacheichung 66.

Cadmium, Nachweis mit Nicotinrhodanid 296; Nachweis durch Papierchromatographie 279, 281, 282; alkalimetrische Bestimmung 336; papierchromatographische Bestimmung 287; polarimetrische Titration 432; Bestimmung mit Natriumanthracensuccinat 297.

Cadmiumchlorid, alkalimetrische Bestimmung 375.

Cadmiumjodid-Stärkereagens 299.

Cäsium, R_f-Wert 284; siehe Alkalimetalle.

Calcium, colorimetrische Bestimmung in Wasser 382; Bestimmung mit Komplexon(III) 387; flammenphotometrische Bestimmung in seltenen Erden 353; spektrographische Bestimmung in Magnesit 351; Trennung von Strontium 42; Bestimmung in Laubblättern 398; R_f-Wert 284.

Calciumcarbid, Bestimmung in metallurgischen Produkten 233.

Calciummetall, Bestimmung des Nickelgehaltes 308.

Calciumoxyd, Bestimmung in metallurgischen Produkten 233.

Carbide, Bestimmung des Kobalts 216.

Carbidfällungen, spektrochemische Chrombestimmung 315.

Carbonat, gravimetrische, gasometrische und maßanalytische Bestimmung; in landwirtschaftlichem und biologischem Material 451.

Carbonyl, Mikrobestimmung 221.

Carboxylgruppen, Bestimmung in Cellulose 394.

Carotin, Gewinnung 436.

β-Carotin, Bestimmung in Pflanzensubstanzen 453; siehe auch Provitamin A 135.

Cellosolve 42.

Cellulose, Bestimmung der Carboxylgruppen 394.

Celluloseacetat, turbidimetrische Titration 394.

Celluloseester, Bestimmung der Gesamtsäuren 395.

Cerium, R_f-Wert 284.

Cerussit, Nachweis von Blei 442.

CH_2OH-Gruppe, Bestimmung 220.

Chinaalkaloide, Analyse mit Hilfe von Ionenaustauscher 137.

Chinin, Bestimmung mit Ionenaustauschern 137.

Chinolin, Komplexverbindungen mit Rhodaniden der zweiwertigen Metalle 411; maßanalytische Bestimmung 411; Trennung von Anilin 381.

Chinolingelb, Indicator bei der Hypochlorit-Arsenittitration 295.

Chinolinverbindungen, Stickstoffbestimmung 229.

Chinone, Nachweis 380.

Chinon, percuprimetrische Titration 376.

Chlor, Bestimmung von freiem Chlor im Wasser 269, 384; automatische Bestimmung durch Lichtabsorption 232; Bestimmung in organischen Verbindungen 220; in Quecksilberchlorid 43.

Chloräthoxysilane, infrarot-spektroskopische Analyse 355.

Chloramin, Anwendung in der quantitativen Analyse 298.

Chlorbrombenzole, infrarot-spektroskopische Analyse 119.

Chlorid, Farbreaktion 51; colorimetrische Bestimmung 52; potentiometrische Titration 51.

5-Chlor-7-jod-oxychinolin, Bestimmung 63.

3-Chlorjuglon, Nachweis 380.

p-Chlorobenzylalkohol, Bestimmung der CH_2OH-Gruppe 221.

4-Chloro-2-methylphenoxy-Essigsäure, Bestimmung durch Isotopen-Verdünnungsanalyse 210.

5-Chlor-oxychinolin, Bestimmung 63.

Cholin-Esterase, Hemmung durch Phosphorsäureester 458.

Chrom, Bestimmung mit Hilfe von Ionenaustauschern 21; Bestimmung mit Natriumdiäthyldithiocarbamat 295; Bestimmung durch Papierchromatographie 282; Bestimmung in Katgut 450; coulometrische Bestimmung im Stahl 334; Bestimmung in Stahl und Gußeisen 315; colorimetrische Aluminiumbestimmung in metallischem Chrom 314; polarographische Bestimmung in Aluminiumlegierungen 132; spektrochemische Bestimmung in Carbidfällungen 315; Trennung von Molybdän 21; R_f-Wert 284.

Chromatographie, Eignung verschiedener Papiersorten 365; Adsorptionsanalyse von Schieferöldestillaten 74; Mikrobestimmung von Vitamin A 156; siehe auch Oberflächenchromatographie; Säulenchromatographie, Papierchromatographie, Verteilungschromatographie.

Chromograph 400.

Chrom(II)-salzlösung, Maßflüssigkeit für reduktometrische Bestimmungen 40; zur Titration von gelöstem Sauerstoff 210.

„Chromatopack" 146.

Citronenessig, Nachweis von Fälschungen 66.

Citronensäure, papierchromatographischer Nachweis 148; Bestimmung durch Oxydation 404; Mikrobestimmung 60; Titration mit Arsenindicatorelektrode 375; chromatographische Trennung 437.

Citronensaft, Bestimmung von Ascorbinsäure 159.

Citrullin, chromatographische Trennung 372.

Citrusblätter, Magnesiumbestimmung 42.

Citrusfrüchte, Untersuchung der Aromastoffe 370.

Citrusöle, Parathionbestimmung 78.

Colorimetrie, siehe Präzisions-Colorimetrie 37.

Corticosteron, papierchromatographische Bestimmung 433.

Coulometrische Titrationen 330; Bestimmung organischer Säuren 129; Geräte 128; Eisentitration 128; von Säuren und Basen 127.

Cyanat, colorimetrische Bestimmung 45.

Cyanid, Titration mit Nickellösungen 185.

Cyanwasserstoff, Titration mit Arsenindicatorelektrode 375.

1, 2-Cycloheptandiondioxim, siehe Heptoxim 52.

Cyclohexanol, Bestimmung von Aceton 60; R_f-Wert 141.

Cystein, amperometrische Titration 126; papierchromatographische Bestimmung 365.

Cystin, Nachweis 79; papierchromatographischer Nachweis 364; amperometrische Titration 126; chromatographische Trennung 372.

Cystinsäure, chromatographische Trennung 372.

DDT, colorimetrische Bestimmung 456; Nachweis in Mehl und Getriedearten 68; Bestimmung auf Mais 456; Bestimmung auf Weizenkörnern 455.

DDT-Derivate, papierchromatographische Trennung 369.

"dead-stop"-Verfahren 130.

Derrisharz, Bestimmung von Rotenon 75.

Derriswurzel, Bestimmung von Rotenon 75.

11-Desoxycorticosteron, papierchromatographische Bestimmung 433.

Diacetyl, percuprimetrische Titration 376.

Diätetische Nährmittel, Analysengang 65.

Diäthylbenzole, infrarotspektrometrische Analyse 119.

Diäthyl-p-nitrophenyl-phosphat (Para-Oxon), Bestimmung 458.

Diäthylthiobarbitursäure, maßanalytische Bestimmung 464.

Diäthyl-p-nitrophenyl-thiophosphat Parathion), Bestimmung 458.

Diaminreinblau FFG, Reagens auf Aluminium 314.

Dibenzoylmethan, Nachweis 380.

Dibenzyläther, Bestimmung der CH_2OH-Gruppe 221.

Dicarbonsäuren, papierchromatographischer Nachweis 148.

1,2-Dicarbonsäuren, papierchromatographische Identifizierung 142.

Dichlordiäthoxysilan, Bestimmung in Monochlordiäthoxysilan 355; Bestimmung in Trichlormonoäthoxysilan 356.

2,4-Dichlor-oxyphenylessigsäure, Bestimmung in Milch 71.

Didym, R_f-Wert 284.

Digitalis-Tinkturen, polarographische Bestimmung von Digitoxin und Gitoxin 136.

Digitoxin, polarographische Bestimmung 136.

Dihalogenparaffine, Identifizierung 54.

Dihydrostreptomycin, spektrophotometrische Bestimmung 465.

5,7-Dijod-oxychinolin, Bestimmung 63.

1,3-Diketone, Nachweis 380.

Dimethylanilin, Bestimmung 319; Trennung von Pyridin 381.

p-Dimethylbenzaldehyd, polarographische Bestimmung 432.

Dimethylglyoxim, percuprimetrische Titration 376.

3,3'-Dimethylnaphtidin, Reagens auf Vanadin 49; Reagens zum Zinknachweis 379.

Dimethyl-p-nitrophenyl-thiophosphat (Methylparathion), Bestimmung 458.

2,4-Dinitrophenylhydrazin, Bestimmung 410.

2,4-Dinitroresorcin, chromatographische Trennung 373.

Dioxan, infrarote Absorptionsspektra 355.

2,2-Dioxydibenzyläther, Bestimmung der CH_2OH-Gruppe 221.

Dipentaerythrit, infrarotspektrometrische Bestimmung neben Pentaerythrit 356.

Dithiocarbamate, Bestimmung 460.

Dosages colorimétriques, Principes et méthode (Charlot-Gauguin) 199 [L].

Dragendorffs Reagens auf organische Basen 141.

Düngesalze, radiometrische Kaliumbestimmung 207.

E 1059, Bestimmung 458.

Eikonogen, Reagens auf Magnesium 378.

Eikonserven, Fettbestimmung 155.

Eipulver, Bestimmung der Qualität 71.

Eisen, Nachweis mit Nicotinrhodanid 296; Mikronachweis in Erythrin 441; Bestimmung mit verbesserten Reduktor-Büretten 321; Bestimmung mit Natriumdiäthyldithiocarbamat 295;

mit Thiosulfatlösung 294; automatische Titration 124; coulometrische Titration 128; papierchromatographische Bestimmung 282, 284, 289; Trennung von Aluminium durch Papierchromatographie 140; Trennung kleiner Mengen Eisen vonAluminium 361; Trennung von Molybdän 21; von Ag, Ni und Cu durch Papierchromatographie 140; Bestimmung in Laubblättern 398; in Magnesium und Magnesiumlegierungen 445; in Manganbronze 447; spektrographische Bestimmung in Magnesit 351; Bestimmung von Metallen in Überzügen des Eisens 316.

Eisen(III), Mikronachweis 441.

Eisenerze, colorimetrische Vanadinbestimmung 318.

Eisenhüttenschlacken, Gesamtanalyse 236.

Eiweißstoffe, Bestimmung mit Kaliumkupfer(III)-perjodat 54; Bestimmung in Nährrationen 64.

„Elektro-Chromatograph" 139.

Elektrodialyse 438.

Elementaranalyse, Stickstoffnachweis 218; Absorbens zur Entfernung der Stickoxyde 152; Bestimmung von Sauerstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff 217. Mikrostickstoffbestimmung 152, 153; Mikrobestimmung des Phosphors 155; Schwierigkeiten der oxydativen und reduktiven Elementaranalyse 150; Verbrennungsapparatur zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung 151; siehe auch organische Verbindungen 219.

Endiole und Enole der 1,3 - Diketone, Nachweis 380.

Englische und deutsche chemische Fachausdrücke (Fromherz und King) 200 [L].

Enteramin, papierchromatographischer Nachweis 434.

EPN, siehe Äthyl-p-nitrophenylbenzolthiophosphonat.

Epoxy-Verbindungen, infrarote Absorptionsspektra 355.

Erbium, R_f-Wert 284.

Erdalkalien, Analyse durch Differentialpolarographie 131.

Erde, polarographische Jodbestimmung 431.

Ergocristin, chromatographischer Nachweis 149.

Ergotamin, chromatographischer Nachweis 149.

Ergotoxin, chromatographischer Nachweis 149.

Erythrin, Nachweis von Eisen und Kobalt 441.

Erze, Bestimmung des Kobalts 216; volumetrische Nickelbestimmung 316.

Essigsäure, Titration mit Arsenindicatorelektrode 375; Bestimmung in Celluloseestern 395.

Ester, massenspektrometrische Analyse 120; Verseifung schwer verseifbarer Ester 240.

Extraktionsanalyse, automatisch arbeitende Apparatur 443.

Farben, Nachweis von Harzen und Harzsäureestern 387.

Ferbam, Bestimmung 460.

Ferricyanid, Bestimmung in Bleichbädern 75.

Ferrocyanid, Bestimmung in Bleichbädern 75.

Ferromolybdän, Analyse 23.

Fery-Spektrograph 83.

Fett, Bestimmung in Eikonserven 155; Bestimmung in Käse und Milchprodukten 69; Bestimmung in Stärke 68; Bestimmung von Pyridin 306.

Fette, Bestimmung in Nährrationen 64.

Fettsäuren, chromatographische Analyse 374; papierchromatographische Mikroanalyse 147; papierchromatographische Trennung von Glyceriden 369; massenspektrometrische Analyse 120; Trennung durch Extraktionsanalyse 443.

Fichtenholz, Bestimmung von Zuckern und zuckerartigen Stoffen 415.

Flachs, Bestimmung von Zuckern und zuckerartigen Stoffen 415.

Flachspektin, Bestimmung von Zuckern nach Hydrolyse 416.

Flammenphotometer für Arbeiten mit Bezugselement 353.

Flammenphotometrie 352; Calciumbestimmung in seltenen Erden 353; Natrium- und Kaliumbestimmung 352; Rubidiumbestimmung 161.

Flavonderivate, papierchromatographisches Verhalten 435.

Fleischextrakt, Beurteilung 72.

Fluor, Apparat zur Bestimmung 213; maßanalytische Bestimmung mit Thoriumnitratlösung 49; mikromaßanalytische Bestimmung 213; Bestimmung in Gasen und Aerosolen 306; in Milch, Blut und Harn 51; in pflanzlichen Materialien 50; in Wasser 49; in Zähnen und Knochen 50.

Fischtran, Bestimmung von Vitamin D 159.

Formaldehyd, acidimetrische Bestimmung 58; Bestimmung mit Fuchsin-Sulfit-Reagens 58; colorimetrische Bestimmung 59; colorimetrische Mikrobestimmung 222; percuprimetrische Titration 376; polarographische Bestimmung 134; Nachweis in Harn 58; Bestimmung des monomeren Formaldehyds neben seinen Polymeren 386.

Fructose, Bestimmung 61; Halbmikrobestimmung 224; chromatographische Trennung von anderen Zuckern 143; Reduktionswirkung 417.

Fructose-6-Phosphorsäure, Halbmikrobestimmung 224.

Fumarsäure, chromatographische Trennung und Bestimmung 437; percuprimetrische Titration 376.

Fungicide, Bestimmung 460.

Furfurol, jodometrische und bromometrische Bestimmung 27; photometrische Bestimmung 62.

α-Furyldioxim, Reagens zur Nickelbestimmung 52.

Futtermittel, Bestimmung der Rohfaser 177.

Gadolinium, Trennung von Lanthan mit Austauschern 361.

Gärungsflüssigkeiten, Bestimmung von Aconit- und Itaconsäure 226.

Galactose, chromatographische Bestimmung 144; Reduktionswirkung 417.

4-Galactosido-Isoglucal, Reaktion mit alkalischer Jodlösung 419.

Galenit, Nachweis von Blei 442.

Gammexan, polarographische Bestimmung 360.

Garnierit, Nachweis von Nickel 441.

Gasanalyse, Bestimmung von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff 308; chromometrische Analyse 231; Apparat nach Malissa 376; Mikrobürette 299.

Gase, Bestimmung der Fluoride 306; Bestimmung des Wassergehaltes 306.

Gelatine, Bestimmung in Papier 396.

Gelbbleierz, Analyse 23.

Gerbstoffe, papierchromatographische Trennung 149.

Gesteine, Aufschluß 132; flammenphotometrische Kalium- und Natriumbestimmung 352; Molybdänbestimmung 318; polarographische Titanbestimmung 132; spektrochemische Analyse 201; spektrographische Bestimmung von Spurenelementen 201.

Getreide, Nachweis von DDT 68.

Gewebe, chromatographische Bestimmung organischer Säuren 437.

Gewebsextrakte, Nachweis von Aminen 434.

Gitoxin, polarographische Bestimmung 136.

Gitterspektrograph nach Eagle 85; nach Runge-Paschen 84; Gitterspektrographen 81.

Gläser, Natriumbestimmung 235.

Glaselektroden, Bau und Anwendung 122.

Gluconsäure, Bestimmung in Salzen durch Ionenaustausch 362.

Glucosamin, Bestimmung 225; chromatographische Trennung 372.

Glucose, Bestimmung 61; chromatographische Bestimmung 144; Bestimmung in Gegenwart von Aminosäuren 31; Bestimmung in Gegenwart von Maltose 225; chromatographische Trennung von anderen Zuckern 143; papierchromatographische Trennung von Sorbit 145; Reduktionswirkung 417.

Glutaminsäure, Bestimmung 69; chromatographische Bestimmung 438; chromatographische Trennung 372; papierchromatographische Trennung 363.

Glycerin, percuprimetrische Titration 376; papierchromatographische Trennung 369.

Glycin, chromatographische Trennung 372; chromatographische Trennung von Alanin 438; papierchromatographische Bestimmung 363, 365.

Glykogen, percuprimetrische Titration 376.

Glykokoll, Stickstoffbestimmung 238.
Glykolsäure, Halbmikrobestimmung 223
Glyoxalidinfungicide, Bestimmung auf Äpfeln und Kirschen 72.
Gold, Nachweis mit Penicillin G 296; papierchromatographische Trennung von Platin und Palladium 287; R_f-Wert 284.
Grubengase, Nachweis von Kohlenoxyd 231.
Grundlagen der quantitativen Analyse (Willard-Furman) 426 (L).
Guajakolsülfonsäure, Bestimmung in Salzen durch Ionenaustausch 362.
Gußeisen, Bestimmung von Chrom 315; von Mangan 315; colorimetrische Kobaltbestimmung 362.

Haare, Arsenbestimmung durch Neutronen-Aktivierungsanalyse 427.
Haarfarben, Bestimmung von Resorcin 389.
Hafnium, Bestimmung neben Zirkonium 46; Trennung von Zirkonium mit Ionenaustauschern 139.
Halogencyan, Reaktion mit aromatischen Aminen und Pyridin 270.
Halegone, Bestimmung in organischen Verbindungen 219; spektrochemische Mikrobestimmung 205.
Handbuch der Chemie (Koglin) 118 (L).
Handbuch der landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik (Herrmann) 229 (L), 230 (L).
Hanflignin, Bestimmung des Ligningehaltes 397.
Härte, Bestimmung in Wasser durch Hochfrequenztitration 130.
Harn, Formaldehydnachweis 58; Bestimmung von Fluor 51; von o-Oxychinolin 63; von Pyridin 306; papierchromatographische Trennung von Phenolcarbonsäuren und Oestrogenen 148.
Harnstoff, chromatographische Trennung 372.
Harze, Nachweis und Bestimmung 387; Untersuchung der Trocknung 387; Nachweis von silicoorganischen Verbindungen 396.
Harzsäureester, Nachweis und Bestimmung 387.
Hefesterine, chromatographische Trennung 436.
Heparin, Trennung durch Extraktionsanalyse 443.
Heptoxim, Reagens zur Nickelbestimmung 52.
Heterocyclische Basen, Trennung durch Extraktionsanalyse 443.
Heterocyclische Verbindungen, Bestimmung des Ring- und Seitenkettenstickstoffs 229.
d,l-α-1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan, polarimetrische Bestimmung 115.
γ-hexachlor-cyclohexan, siehe auch Gammexan, siehe auch Lindane.
Hexametaphosphat, Konstitution 420; Nachweis mit organischen Amino-Verbindungen 420.
Histamin, papierchromatographischer Nachweis 145, 434.
Histidin, chromatographische Isolierung 438; chromatographische Trennung 372; papierchromatographische Bestimmung 363, 365.
Hochfrequenzoszillator 443.
Hochfrequenztitrationen 129.
Hochfrequenztitrimeter 130.
Hormone, Trennung durch Extraktionsanalyse 443.
Humus, Bestimmung in Böden 454.
Hydrazin, Nachweis neben Hydroxylamin und Natriumazid 439; chromatographische Bestimmung 439; spektrophotometrische Bestimmung 440.
Hydrindantin, Herstellung 366.
Hydrochinon, percuprimetrische Titration 376.
β-Hydrojuglon, Nachweis 380.
Hydroperoxyde, infrarote Absorptionsspektra 355.
Hyoscin, chromatographischer Nachweis 149.

Indicatoren 292; Alphazurin G 293; Chinolingelb als reversibler Indicator 295; „Modernviolett" 292; Natriumstärkeglykolat 295; Rhodamin B, Fluorescenzindicator 295; Stärkeäther als jodometrische Indicatoren 61.
Indium, Bestimmung in Beryllium-Verbindungen 444; R_f-Wert 284.
Infrarotspektroskopie, Analyse von aromatischen C_{10}-Verbindungen 119; von Chloräthoxysilanen 355; von Chlor-

brombenzol-Mischungen 119; Bestimmung von Alkaloiden 118; von Dipentaerythrit neben Pentaerythrit 356; von Öl und Phenolen in Wasser 119.

Innerelektrolytische Titrationen 330.

Inosit, Halbmikrobestimmung 224; percuprimetrische Titration 376.

Insecticide 75, 455.

Inulin, Zuckerbestimmung nach Hydrolyse 416.

Ionenaustausch, automatisch arbeitende Apparatur zur Trennung der seltenen Erden 360; colorimetrische Kobaltbestimmung 361; Bestimmung der Salze organischer Säuren 362; Bestimmung von Streptomycin und Mannosidostreptomycin 465; Trennung kleiner Mengen Eisen von Aluminium 361; Trennung der Alkalionen 137, der Borsäure von Ammoniumionen 138, von Zirkonium und Hafnium 139; Trennung des Molybdäns von Schwermetallen 17.

Ionenaustauscher, Geschichte, Aufbau usw. 137.

Ionenaustauscher, siehe auch Austauscher.

IPC, Bestimmung 462.

Iridium, Mikrotrennung von Blei 216.

Iso-Amylalkohol, R_f-Wert 141.

Isobutylbenzol, infrarotspektrometrische Bestimmung 119.

Isochinolinverbindungen, Stickstoffbestimmung 229.

Isocitronensäure, chromatographische Trennung 437.

Isoleucin, Bestimmung 80; chromatographische Bestimmung 438; chromatographische Trennung 372; papierchromatographische Bestimmung 363, 365, 367.

Isolysergsäure, chromatographischer Nachweis 149.

Isopropanol, R_f-Wert 141.

Isopropyl-N-phenyl-carbamat, siehe IPC.

Isotopen-Verdünnungsanalyse 210.

Itaconsäure, Bestimmung neben Aconitsäure 226.

Jod, Reaktion mit Stärke 295; amperometrische Titration an einer Vibrierelektrode 127; Bestimmung in der Luft 303; in Quecksilberverbindungen 43; polarographische Bestimmung in Wasser, Erde und Pflanzenmaterial 431.

Jodid, Farbreaktion 51; colorimetrische Bestimmung 379.

Jodzahl, Bestimmung 385.

Juglon, Nachweis 380.

Kämpferol, Nachweis 380.

Käse, Fettbestimmung 69; Nitrat- und Nitritbestimmung 70.

Kaffee, Bestimmung in Trigonellin 73.

Kakothelin, Redox-Indicator 294.

Kalium, Bestimmung als Kaliumpikrat 247; als Perchlorat 47; als Tetraphenylborkalium 99; Bestimmung durch Leitfähigkeitstitration 246; maßanalytische Bestimmung 40; papierchromatische Bestimmung und Trennung 288; flammenphotometrische Bestimmung in biologischem Material 353, 354; in Blutserum 353; in Gesteinen und Mineralien 352; in Lithiummetall 352; in Sandböden 352; radiometrische Bestimmung in Salzen 207; in Düngesalz 207; in Rubidium-Kalium-Salzen 208; Bestimmung in Laubblättern 398; R_f-Wert 284; siehe auch Alkalimetalle.

Kaliumbromat, Bestimmung in Mehl 68.

Kaliumkupfer(III)-perjodat, siehe Percuprimetrische Titrationen.

Kaliumnatriumtartrat, percuprimetrische Titration 376.

Kaliumsuperoxyd, Bestimmung 39.

Karl-Fischer-Reagens, Natriumtartratdihydrat als Urtitersubstanz 292.

Kartoffelflocken, Pentosangehalt 29.

Kartoffelstärke, Zuckerbestimmung nach Hydrolyse 416.

Katalysatorenmaterial, Spektralanalyse 204.

Katgut, Bestimmung des Chromgehaltes 450.

Kationen, Nachweis durch Papierchromatographie 278; Schema zum Mikronachweis 442; R_f-Werte 279, 284.

Kationengemische, Analyse durch Papierchromatographie 280.

(γ, n)-Kernreaktion, Berylliumbestimmung 428.

Kesselwasser, Phosphatbestimmung 9.

α-Ketoglutarsäure, chromatographische Trennung 437.

Ketone, papierchromatographische Trennung 141.

Kieselsäure, acidimetrische Bestimmung 215; in Silicofluorwasserstoffsäure 214; Bestimmung in fluorhaltiger Schlacke 236.

Kirschen, Bestimmung von Glyoxalidinfungiciden 72.

Knochen, Fluorbestimmung 50.

Kobalt, Nachweis mit Nicotinrhodanid 296; papierchromatographischer Nachweis neben Kupfer 283; Nachweis in Erythrin 441; Bestimmung mit Natriumdiäthyldithiocarbamat 295; mit Kaliumnitrit in Metallen, Stählen, Carbiden, Erzen usw. 216; colorimetrische Bestimmung als Nitroso-R-Salzkomplex 361; jodometrische Bestimmung 215; papierchromatographische Bestimmung 282; papierchromatographische Bestimmung und Trennung von Nickel 288; polarimetrische Titration 432; spektrographische Bestimmung 203; colorimetrische Bestimmung in Gußeisen und Stahl 362; colorimetrische Aluminiumbestimmung in Kobalt 314.

Kobalt(II), Mikronachweis 441.

Kohlendioxyd, Bestimmung neben -monoxyd 377.

Kohlenhydrate, papierchromatographische Trennung 142.

Kohlenmonoxyd, Nachweis in Grubengasen mit Spürröhrchen 231; Bestimmung nach dem Jodpentoxyd-Verfahren 44; Bestimmung in Gasen 308; in der Luft 231; Bestimmung neben Kohlendioxyd 377.

Kohlensäure, Bestimmung in Carbonaten 262.

Kohlenstoff, Bestimmung in organischen Substanzen 151, 217; in stickstoffhaltigen organischen Substanzen 152; massenspektrometrische Bestimmung in Stahl 120; radiometrische Bestimmung des Isotops C^{14} 206; Bestimmung von isotopischem Kohlenstoff C^{13} 205.

Kohlenwasserstoffe, massenspektrometrische Analyse 356; Bestimmung des Wassergehaltes 306; Trennung mehrkerniger Kohlenwasserstoffe durch Extraktionsanalyse 443.

Kolophonium, Nachweis und Bestimmung 387; Verseifung der Komplexester 240.

Komplexone, Anwendung von Komplexon III zur Nickelbestimmung 186; zur Calciumbestimmung 387; zur Stabilisierung von Ascorbinsäurelösungen 111; Trilon B zur Rohfaserbestimmung 177; Uramildiessigsäure zur Trennung der Alkalien 137.

Konzentrate, Bestimmung des Kobalts 216.

Kopal, colorimetrische Nickelbestimmung 319.

Kresole, chromatographische Trennung von Phenol 371.

Kupfer, Nachweis mit Nicotinrhodanid 296; Nachweis mit neuen organischen Reagenzien 378; Nachweis durch Papierchromatographie 279, 281, 282; papierchromatographischer Nachweis neben Kobalt 283; amperometrische Titration 125; Bestimmung mit Chrom(II)-salzlösung 40; Bestimmung mit Thiosulfatlösung 294; colorimetrische Bestimmung 233; photometrische Bestimmung in Aluminiumlegierungen 449; polarimetrische Titration 432; polarographische Bestimmung im Boden und in Pflanzen 428; spanlose Methode zur Bestimmung im Stahl 314; Bestimmung in Kupfercyanidelektrolyten 233; in Manganbronze 447; in Überzügen auf Eisen 317; Trennung von Molybdän 20; papierchromatographische Trennung von anderen Metallen 287; von Silber, Nickel und Eisen 140; Analyse von Kupfer-Beryllium-Legierungen 309; Bestimmung des Selengehaltes von metallischem Kupfer 309.

Kupfergruppe, Trennung durch Papierchromatographie 281.

Kupferlegierungen, Bestimmung des Aluminiumgehaltes 446; Bestimmung des Bleigehaltes 448; papierchromatographische Cadmiumbestimmung 287; polarographische Nickel- und Zinkbestimmung 430.

Lacke, Nachweis von silicoorganischen Verbindungen 390; Untersuchung der Trocknung 387.

Lackfarbstoffe, Bestimmung des Farbstoffgehaltes 239.

Lackrohstoffe, Papierchromatographie 369.

Lactose, Bestimmung 61; Halbmikrobestimmung 224; chromatographische Bestimmung 144; percuprimetrische Titration 376.

α- und β-Lactose, Bestimmung in Milchtrockenprodukten 69.

β-Lactose, Umwandlung in α-Lactose 69.

Landwirtschaftliches Material, Carbonatbestimmung 451.

Lanthan, Trennung von Gadolinium 361.

Laubblätter, Bestimmung der mineralischen Elemente 398.

Lebensmittel, Bestimmung von Aneurin 157; polarographische Zinn-Bestimmung 131.

Leber, Bestimmung von Pyridin 306; Wismutgehalt 348.

Lecithin-Phosphorsäure, Bestimmung 65.

Legierungen, Phosphorbestimmung in titanhaltigen Legierungen 313; Spektralanalyse von Platin-Rhodium-Legierungen 203.

Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie (Jander-Wendt) 350 (L).

Leitfähigkeitstitrationen, einfaches Gerät 241.

Leucin, Bestimmung 80; chromatographische Bestimmung 438; chromatographische Trennung 372; papierchromatographische Bestimmung 363, 365, 367; Stickstoffbestimmung 238.

Lignin, neue Reaktion 396; Bestimmung der Oxydationsprodukte 396; Bestimmung in Vegetabilien 397.

Lindane, Bestimmung 76.

Lindenlaub, Pentosanbestimmung 29.

Linearstärkereagens 299, 379.

Linolensäure, Reindarstellung 239; spektrophotometrische Bestimmung 239.

Linolsäure, Reindarstellung 239; spektrophotometrische Bestimmung 239.

Lithium, Bestimmung durch radiochemische Analyse in Mineralien 426.

Lithiummetall, flammenphotometrische Kalium- und Natriumbestimmung 352.

Littrow-Spektrograph 82.

Luft, Bestimmung von Äthan 377; von Äthylsilicat 304; von Benzol, Alkohol, Nitrosegas, CS_2, H_2S, CO, SO_2, NH_3, Hg-Dampf 231; von Mangandioxyd in Betriebsräumen 303; von Pyridin 305; von Quecksilberdampf 302; von Trichloräthylen 304; Bestimmung des Jodgehaltes 303; chromometrische Bestimmung des Wassergehaltes 231; siehe auch Atmosphärische Luft.

Lupinenschrot, Pentosangehalt 29.

2,6-Lutidin, Nachweis und Bestimmung 227.

Luzerne (grün), Pentosangehalt 29.

Lysergsäure, chromatographischer Nachweis 149.

Lysin, chromatographische Isolierung 438; chromatographische Trennung 372; papierchromatographische Bestimmung 363, 365.

Magensaft, flammenphotometrische Bestimmung von Kalium und Natrium 353.

Magnesit, spektrographische Bestimmung von Ca, Al und Fe 351.

Magnesium, Reaktion mit Eikonogen 378; colorimetrische Bestimmung mit Titangelb 254; colorimetrische Bestimmung mit Thiazolgelb in Pflanzengeweben 399; Bestimmung als Oxinat neben Calcium 41; Trennung von Calcium 41; R_f-Wert 284; elektrometrische Bestimmung in Aluminiumlegierungen 310; Bestimmung in Citrusblättern 42; Bestimmung in Laubblättern 398; Bestimmung des Eisengehaltes 445.

Magnesiumchlorid, alkalimetrische Bestimmung 375.

Magnesiumlegierungen, Bestimmung des Eisengehaltes 445; Nickelbestimmung 52; Maillard-Reaktion 31.

Mais, DDT-Bestimmung 456.

Maleinsäure, percuprimetrische Titration 376; Titration mit Arsenindicatorelektrode 375.

Maleinsäureanhydrid als Reagens 297.

Malonsäure, papierchromatographischer Nachweis 148; chromatographische Trennung 437; Titration mit Arsenindicatorelektrode 375.

Maltose, Bestimmung 61; Halbmikrobestimmung 224; percuprimetrische Titration 376.

Mandarinensaft, Bestimmung von Ascorbinsäure 159.

Mangan, Nachweis mit Nicotinrhodanid 296; Bestimmung durch Papierchromatographie 282; Bestimmung in Laubblättern 398; in Manganbronze 447; in Stahl und Gußeisen 315.

Mangan(II). Mikronachweis 441.

Manganbronze, Schnellanalyse 446.

Mangandioxyd, Bestimmung in der Luft von Betriebsräumen 303.

Manipulations de chimie (Duval) 199 (L).

Mannan, Zuckerbestimmung nach Hydrolyse 416.

Mannit, percuprimetrische Titration 376.

Mannose, percuprimetrische Titration 376; Reduktionswirkung 417.

Mannosidostreptomycin, Bestimmung in Gäransätzen 465.

Mannozuckersäuredilacton, Reaktion mit alkalischer Jodlösung 419.

Mannuronsäurelacton, Reaktion mit alkalischer Jodlösung 419.

Manostat für konstante Drucke bei Vakuumdestillationen 301.

Massenspektrometrie, Analyse schwerer Kohlenwasserstoffe 356; Analyse von Oxyverbindungen 120; Bestimmung von Kohlenstoff in Stahl 120; Bestimmung von N^{15} 439.

Maßlösungen, Herstellung 291.

Meerwasser, Bestimmung des Phosphatgehaltes 383.

Mehl, Nachweis von DDT 68; Bestimmung in Kaliumbromat 68; Bestimmung von Verunreinigungen 64.

Melassen. Bestimmung von Aconit- und Itaconsäuren 226.

Mercaptobenzothiazol, Reagens, amperometrische Titration 125.

Metalle, papierchromatographische Trennung mit Oxin 290; colorimetrische Phosphorbestimmung 313; Kobaltbestimmung 216; Sauerstoffbestimmung 308; Bestimmung in Überzügen auf Eisen 316.

Metallurgische Produkte, Bestimmung von CaC_2 und CaO 233.

Metaphosphate, siehe auch Phosphor.

Methanol, papierchromatographischer Nachweis in Äthanol 141; Bestimmung in Äthanol 57; R_f-Wert 141.

Methan, Bestimmung von beigemengtem Äthan 377.

Methionin, Nachweis 79; chromatographische Bestimmung 438; chromatographische Trennung 372; papierchromatographische Bestimmung 363.

Methoxyl, Nachweis neben Äthoxyl 53.

Methylcarbinolgruppen, Nachweis 380.

Methyl-Cellosolve 63.

Methyläthylketon, Schnellanalyse des Gemisches mit Wasser und Benzol 443.

2,2′-Methylen-bis(3-,4-,6-trichlorphenol, Bestimmung 62.

C-Methylgruppen, Bestimmung 195.

Methylketongruppen, Nachweis 380.

Methylorange, Trennung von Phenolphthalein durch Papierchromatographie 140.

Methylparathion, siehe Dimethyl-p-nitro-phenyl-thiophosphat.

4-Methyl-5-phenyl-1,2-dithiol-3-thion, Reagens auf Cu, Hg, Pt und Pd 378.

Methylthiouracil, Nachweis 57; maßanalytische Bestimmung 464; siehe auch 2-Thio-4-methyl-6-oxypyrimidin 55.

Methylthiouracil-Natrium, argentometrische Bestimmung 55.

Mikroanalyse, Methodik der qualitativen anorganischen Mikroanalyse 440.

Mikrogasanalyse, siehe Gasanalyse.

Mikrowellenspektrograph 205.

Milch, Bestimmung von Aneurin 158; Bestimmung von 2,4-Dichloroxyphenylessigsäure 71; Fluorbestimmung 51; Nitrat- und Nitritbestimmung 70.

Milcherzeugnisse, Nitrat- und Nitrit-Bestimmung 70.

Milchprodukte, Fettbestimmung 69.

Milchsäure, papierchromatographischer Nachweis und R_f-Wert 148; Bestimmung 65; chromatographische Trennung 437; Bestimmung in Salzen durch Ionenaustausch 362; in Silagefuttermitteln 65.

Milchtrockenprodukte, Bestimmung von α- und β-Lactöse 69.

Milchzucker, Bestimmung 61.

Mineralien, Nachweis von Sulfidschwefel 442; flammenphotometrische Kalium- und Natriumbestimmung 352; polarographische Titanbestimmung

132; radiochemische Lithiumbestimmung 426; spektrographische Bestimmung von Spurenelementen 201; spektrochemische Analyse silicatischer Mineralien 201.

Mineralische Elemente, Bestimmung in Laubblättern 398.

Mineralöle, Aschebestimmung 393.

„Modernviolett", Neutralisationsindicator mit doppeltem Umschlagsgebiet 292.

Molybdän, gravimetrische Bestimmung 18; Bestimmung mit Trithiokohlensäure 103; Trennung von Blei 20; von Chrom 21; von Eisen 21; von Kupfer 20; von Nickel 21; von Schwermetallen 17; von Vanadin 22; polarographische Bestimmung in Stahl 133; Bestimmung in Böden und Gesteinen 318; R_f-Wert 284.

Molybdänglanz, Analyse 22.

Molybdän-Nickel-Legierung, Analyse 23.

Molybdat, Trennung von Alkalimetallen durch Austauscher 17.

Monochlortriäthoxysilan, Bestimmung 355.

Monochlordiäthoxysilan, Bestimmung in Dichlordiäthoxysilan 355.

Morin, Nachweis 380.

Mutterkornalkaloide, chromatographische Trennung 149.

Nabam, Bestimmung 460.

Nagetiergift, α-Naphthylthioharnstoff, Bestimmung 462.

α-Naphthylthioharnstoff, Bestimmung 462, 464.

Natrium, Bestimmung in antimonhaltigen Proben 211; in Gläsern und Silicaten 235; in Natriumzinkuranylacetat 39; flammenphotometrische Bestimmung in biologischem Material 353, 354; in Blutserum 353; in kleinen Flüssigkeitsmengen 354; in Gesteinen und Mineralien 352; in Lithiummetall 352; in Sandböden 352; siehe auch Alkalimetalle.

Natriumdiäthyldithiocarbamat als Reagens 295.

Natriumnitrit, Bestimmung von Nitrit und Nitrat 385.

Nährmittel, siehe auch diätetische Nährmittel 65.

Nährrationen, Bestimmung von Eiweiß- und Fettstoffen 64.

Naphthalin, Schwefelbestimmung 392.

Naphthidin zum Nachweis von Zink 379.

2-Naphthylamin, Trennung von Tri-n-butylamin 381.

Neutronen-Aktivierungsanalyse, Tantal- und Arsenbestimmung 427.

Nickel, Nachweis mit Nicotinrhodanid 296; Nachweis in Garnierit 441; Bestimmung mit Natriumdiäthyldithiocarbamat 295; colorimetrische Bestimmung mit α-Furyldioxim 52; papierchromatographische Bestimmung 282; papierchromatographische Trennung von Kobalt 288; polarimetrische Titration 432; polarographische Bestimmung in Kupferlegierungen 430; spektrographische Bestimmung 203; spektrophotometrische Bestimmung mit Heptoxim 52; Titration mit Cyanidlösung 186; papierchromatographische Trennung von Ag, Cu und Fe 140; von Kupfer oder Chromat 140; Trennung von Molybdän 21; Bestimmung in Calcium-Metall 308; in Magnesiumlegierungen 52; in Manganbronze 447; in Stahl 52; colorimetrische Schnellbestimmung in Kopal 319; Feldmethode zur Bestimmung in Pflanzen 400; volumetrische Bestimmung in Stahl und Erzen 316.

Nickel(II), Mikronachweis 441.

Nickel-Molybdän-Legierung, Analyse 23.

Nicotinrhodanid als Reagens 296.

Nicotinsäure, papierchromatographische Trennung 367; Bestimmung in pharmazeutischen Präparaten 468.

Nicotinsäureamid, papierchromatographische Trennung 367.

Nicotinsäurederivate, papierchromatographischer Nachweis 368.

Niere, Wismutgehalt 348.

Ninhydrin, Herstellung 365.

Nitrat, Nachweis neben Nitrit 1; Nachweis mit N(1-naphthyl)-äthylendiamin-hydrochlorid 48; Bestimmung in Milch und Milcherzeugnissen 70; in Natriumnitrit und Nitritlaugen 385.

Nitrit, Mikronachweis 441; Nachweis als Methylnitrit 1; Machweis mit N(1-naphthyl)-äthylendiamin-hydrochlorid 48; Bestimmung nach dem Permanganatverfahren neben viel Salpetersäure 46; gasvolumetrische Mikrobestimmung 47; Bestimmung in

Milch und Milcherzeugnissen 70; in Natriumnitrit und Nitritlaugen 385.

Nitritlaugen, Bestimmung von Nitrit und Nitrat 385.

Nitrocellulose, Bestimmung der Salpetersäuregruppen 395.

2-Nitronaphthalin, Bestimmung in 1-Nitronaphthalin 80.

1-Nitro-2-Naphthol, chromatographische Trennung 373.

2-Nitro-1-Naphthol, chromatographische Trennung 373.

p-Nitrophenol, chromatographische Trennung 373; Bestimmung neben Parathion 77.

Nitrosegase, Bestimmung in der Luft 231.

p-Nitrosophenol, chromatographische Trennung 373.

Nitroso-Verbindungen, chromatographische Bestimmung 373.

Nitro-Verbindungen, chromatographische Trennung 373.

Nonylalkohole, massenspektrometrische Analyse 120.

Nucleinsäuren, Lokalisierung auf Papierchromatogrammen 149.

Nucleinstoffe, Trennung durch Extraktionsanalyse 443.

Oberflächenchromatographie 37.

Octadecyl-isothioharnstoffhydrochlorid, argentometrische Bestimmung 55.

Octamethyl-pyrophosphoramid (OMPA) Bestimmung 458.

Octansäure, papierchromatographische Trennung von Seifen 150.

Octensäure, papierchromatographische Trennung von Seifen 150.

Octopamin, papierchromatographischer Nachweis 434.

Octylalkohol, R_f-Wert 141.

Öl, Bestimmung in Raffinerieabwässern 385; infrarotspektroskopische Bestimmung in Wasser 119.

Öle, Untersuchung der Trocknung 387; Nachweis von silicoorganischen Verbindungen in Ölen 390.

Ölsäure, papierchromatographischer Nachweis 150; percuprimetrische Titration 376; Trennung von Palmitinsäure und Stearinsäure 150.

Östriol, papierchromatographische Trennung 148.

Oestrogene, papierchromatographische Trennung 148.

Oleyl-thiocarbaminat, argentometrische Bestimmung 55.

OMPA, Bestimmung 459; siehe auch Octamethyl-pyrophosphoramid 458.

Orangensaft, Bestimmung von Ascorbinsäure 159.

Organische Amino-Verbindungen, Reagenzien auf Hexametaphosphat 420.

Organische Basen, Lokalisierung auf Papierchromatogrammen 141.

Organische Phosphate, Retentionsanalyse 146.

Organische Säuren, coulometrische Bestimmung 129; Mikrotitration 223; papierchromatographischer Nachweis in Pflanzenmaterial 147; papierchromatographische Trennung 146.

Organische Schwefelverbindungen, qualitative Analyse 56; argentometrische Bestimmung 55.

Organische Verbindungen, Halbstufenpotential 358; Bestimmung der Halogene 219; Mikro-Phosphor-Bestimmung 155; Aufschlußverfahren bei der Bestimmung des Phosphors 189; Bestimmung des Sauerstoffs, Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs 217; Bestimmung von Schwefel 219; Bestimmung von Schwefel und Chlor 220; Bestimmung des Selens 220; Stickstoff-Nachweis 218; spektrographische Stickstoffbestimmung 204.

Ornithin, chromatographische Trennung 372.

Orthokieselsäureäthylester, siehe Äthylsilicat.

Orthophosphate, siehe Phosphor.

Osmium, Nachweis mit Penicillin G 296.

Oxalessigsäure, chromatographische Trennung 437.

Oxalsäure, papierchromatographischer Nachweis 145; Titration mit Arsenindicatorelektrode 375.

p-Oxybenzaldehyd, Bestimmung durch Papierchromatographie 397.

Oxycarbonsäuren, Papierchromatographie; Retentionsanalyse 146.

o-Oxychinaldin, Titration mit Permanganat 63.

o-Oxychinolin, percuprimetrische Titration 376; Titration mit Permanganat 63; spektrophotometrische Bestimmung 63; Bestimmung in Harn 63.

Oxylysin, chromatographische Trennung 372.

peri-Oxynaphthochinone, Nachweis 380.

Oxyprolin, Bestimmung 79; papierchromatographische Bestimmung 363, 367; chromatographische Trennung 372.

Oxytryptophan, papierchromatographische Bestimmung 367.

Oxyverbindungen, massenspektrometrische Analyse 120.

Ozon, jodometrische Bestimmung 38.

Palladium, Nachweis mit neuen organischen Reagenzien 378; Nachweis mit Penicillin G 296; Bestimmung mit Thioformamid 298; papierchromatographische Trennung von Gold 287; R_f-Wert 284.

Palmitinsäure, Trennung von Ölsäure und Stearinsäure 150.

Papier, Bestimmung von Gelatine 396.

Papierchromatogramme, Auswertung 140, 434.

Papierchromatographie, aufsteigende Technik 281; Auswertung der Chromatogramme 434; Chromatogramme anorganischer Ionen 291; im elektrischen Feld 139; Retentionsanalyse 146; Rundfilterchromatographie 433; Verbesserungen der Versuchstechnik 432; Übersichtschromatogramme 433; R_f-Werte von Kationen 284; Identifizierung von Petroleumprodukten 435; Ionophorese von Oxycarbonsäuren 146; Lokalisierung organischer Basen auf Papierchromatogrammen 141; qualitative Analyse anorganischer Verbindungen 279; Analyse von Seifen und waschaktiven Stoffen 150; Mikroanalyse flüchtiger Fettsäuren 147; Nachweis von Aminen 145, 434; von Di- und Tricarbonsäuren 148; von 1,2-Dicarbonsäuren 142; von Kationen 278; von Kupfer neben Kobalt 283; von organischen Säuren 146; von Lackrohstoffen 369; Bestimmung von Aminosäuren 140, 434; von anorganischen Ionen 278; von Amylopektin, Amylodextrin und Amylose-Fettsäure-Komplexe 363; von Cadmium 287; von Eisen 284; von Eisen, Titan und Aluminium 289; von Flavonderivaten 435; von Kalium 288; von Kationen 282; von Lignin-Oxydationsprodukten 396; von Nicotinsäure, Nicotinsäureamid, Trigonellin und Tryptophan 367; von Purinen und Pyrimidinderivaten 366; von Thallium 286; von Vitamin B_1 368; von Vitamin C 369; von Zuckern 142, 143, 144; Trennung von Aldehyden, Ketonen und Alkoholen 141; von Alkaloiden 149; von Alkoholen 140, 435; der Aminosäuren 363; von anorganischen Ionen 278, 283, 289; von DDT-Derivaten 369; von Gerbstoffen 149; der Glyceride von Polymerisaten 370; von Gold, Platin und Palladium 287; von Kohlenhydraten 142; von Kupfer 287; der Kupfer- und Zinngruppe 282; von Metallen mit Oxin 290; von Nickel und Kobalt 288; von organischen Säuren und Alkaloiden 146; von Ortho, Pyro-, Meta- und Polyphosphaten 290; von Oxyverbindungen 145; von Phenolcarbonsäuren und Oestrogenen 148; von Quercetin von Rutin 435; von Sulfonamiden 369 434; der Terpene 370; von Vanillin- und Bourbonal 195.

Para-Oxon, siehe Diäthyl-p-nitrophenylphosphat 458.

Parathion, Bestimmung neben p-Nitrophenol 77; siehe auch Diäthyl-p-nitrophenylthiophosphat.

Penicillin, Nachweis 57; jodometrische Bestimmung 466.

Penicillin G, analytisches Reagens 296; Bestimmung durch Isotopen-Verdünnungsanalyse 210.

Penicillinase, titrimetrische Bestimmung 467.

Penicilline, Trennung durch Extraktionsanalyse 443.

Pentaacetyl-methyl-gluconosid, Reaktion mit alkalischer Jodlösung 419.

Pentaerythrit, infrarotspektrometrische Bestimmung 356.

Pentosane, bromometrische Bestimmung 26.

Pentosen, Bestimmung mit dem Reagens von Bial 224.

Pentotal, Nachweis 57.

Percuprimetrische Bestimmung von Aminosäuren und Eiweißstoffen 54.

Percuprimetrische Titrationen 375.

Permanganatlösung, Titerstellung mi metallischem Antimon 292.

Permangansäure, innerelektrolytische Reduktion 331.

Peroxyde, infrarote Absorptionsspektra 355; Bestimmung der organischen Peroxyde 223.

Petroleum, Bestimmung des Schwefelgehaltes 391; polarographische Bestimmung des gelösten Sauerstoffs 134.

Petroleumprodukte, chromatographische Identifizierung 435.

Pflanzen, Bestimmung der Aschenbestandteile 397; polarographische Kupfer- und Zinkbestimmung 428; Nickelbestimmung 400.

Pflanzenauszüge, Bestimmung von Zukkern und zuckerhaltigen Stoffen 415.

Pflanzenextrakte, Nachweis organischer Säuren 147.

Pflanzengewebe, colorimetrische Magnesiumbestimmung 399.

Pflanzenmaterial, Bestimmung von DDT 457; polarographische Jodbestimmung 431.

Pflanzensubstanzen, Bestimmung von β-Carotin 453.

Pflanzliches Material, Fluorbestimmung 50; Parathionbestimmung 78; Phosphorbestimmung 453.

p_H-Indicator, Arsen als elektrometrischer Indicator 374.

p_H-Meßgerät, direkt anzeigendes Gerät 124.

Pharmazeutische Präparate, Bestimmung von Nicotinsäure 468.

Phenadoxon, Bestimmung 463.

Phenol, Bestimmung 62; chromatographische Trennung von Kresolen 371.

Phenole, infrarotspektroskopische Bestimmung in Wasser 119; papierchromatographische Trennung 145; Trennung durch Extraktionsanalyse 443.

Phenolcarbonsäuren, papierchromatographische Trennung 145, 148.

Phenolphthalein, Trennung von Methylorange durch Papierchromatographie 140.

Phenylalanin, Bestimmung 79; chromatographische Trennung 372; papierchromatographische Bestimmung 363, 365.

3-Phenyl-1,2-dithiol-3-thion, Reagens auf Cu, Hg, Pt und Pd 378.

5-Phenyl-1,2-dithiol-3-thion, Reagens auf Cu, Hg, Pt und Pd 378.

Phenylhydrazin, percuprimetrische Titration 376.

Phloroglucin, percuprimetrische Titration 376.

Phophat, Mikronachweis mit Molybdatreagens 48; alkalimetrische Bestimmung 9; Bestimmung nach dem Molybdänblauverfahren in Meerwasser 383; colorimetrische Mikrobestimmung 48; Bestimmung im Boden 237; Bestimmung in Phosphatasen 49; siehe auch Hexametaphosphat, Phosphor, Phosphorsäure, Polyphosphat.

Phosphatasen, Bestimmung der anorganischen Phosphate 49.

Phosphor, Bestimmung in Laubblättern 398; Bestimmung in organischen Verbindungen 155, 189; Bestimmung in titanhaltigen Stählen und Legierungen 313; colorimetrische Bestimmung in Metallen 313; spektrographische Bestimmung in Schmierölen 351; papierchromatographische Trennung von Ortho-, Pyro-, Meta- und Polyphosphaten 290.

Phosphorsäure, Bestimmung als Strychninphosphormolybdat 192; Bestimmung nach Schmitz 7; nach Woy 9; Citratverfahren 8; colorimetrische Bestimmung 11; colorimetrische Bestimmung als Vanado-Phosphor-Molybdat 452; colorimetrische Bestimmung nach der Molybdänblaumethode in pflanzlichem Material und im Boden 453; Mikrobestimmung 10; Titration mit Arsenindicatorelektrode 375; Bestimmung in Wasser 4.

Phosphorsäureester, Bestimmung des Phosphors 190.

Picoline, Nachweis und Bestimmung 227.

Platin, Nachweis mit neuen organischen Reagenzien 378; Nachweis mit Penicillin G 296; papierchromatographischer Nachweis 284; Bestimmung mit Thioformamid 298; papierchromatographische Trennung von Gold 287; Spektralanalyse von Platin-Rhodium-Legierungen 203; Bestimmung des Zirkoniumgehaltes 311.

Platingruppe, Polarographie 134.

Plasma, flammenphotometrische Bestimmung von Kalium und Natrium 353.

Polarimetrische Titrationen mit $K_3Fe\text{-}(CN)_6$-Lösung 432.

Polarographie, Mikrozelle für polarographische Analysen 428; Halbstufenpotential von organischen Verbindungen 358; Bestimmung von Aluminium Zink und Zinn 429; von aromatischen Aldehyden und Ketonen 432; von Blei in Zink 359; von Chrom in Aluminiumlegierungen 132; von Digitoxin und Gitoxin 136; von Elementen der Platingruppe 134; von Formaldehyd 134; von Gammexan 360; von Jod 431; von Kupfer und Zink 428; von Leichtmetallen durch Differentialpolarographie 131; von Molybdän in Stahl 133; von Nickel und Zink 430; von Protein 134; von gelöstem Sauerstoff 134; von k-Strophanthin und Strophanthidin 136; von Sulfat 430; von Tartrat 431; von Titan in Gesteinen 132; von Vitaminen 135; von Zinn 131.

Polarographische Titration, differentielle Titration 130.

Polyäthylenglykole, Nachweis 389.

Polyhalocyclohexane 115.

Polypeptide. Trennung durch Extraktionsanalyse 443.

Polyphosphate, Konstitution 424; siehe auch Phosphor.

Potentialmeßgeräte 123.

Potentiometrie, Theorie 122.

Präzisions-Colorimetrie, Grundzüge 37.

Précis d'analyse qualitative (Flatt) 37 [L].

Prismenspektrographen 81.

Prolin, Nachweis 79; chromatographische Isolierung 438; papierchromatographische Bestimmung 364, 367;

1,2-Propylenglykol, Bestimmung kleiner Mengen 59.

Proteine, Trennung von Zucker 144.

Proteinlösungen, Polarographie 134.

Provitamin A (β-Carotin), polarographische Bestimmung 135.

Purine, papierchromatographische Bestimmung 366; Retentionsanalyse 146.

Pyridin, Bestimmung nach der Kjeldahl-Methode 154; Trennung von Dimethylanilin 381; Bestimmung in Ammoniak 270; in der Luft und in biologischen Flüssigkeiten 305.

Pyridinbasen, Stickstoffbestimmung n. Kjeldahl 154.

Pyridinhomologe, Nachweis und Bestimmung 227.

Pyridinverbindungen, Nachweis 368; Stickstoffbestimmung 229.

Pyrimidinderivate, papierchromatographische Bestimmung 366.

Pyrit, Bestimmung des Selengehaltes 309.

Pyrogallol, percuprimetrische Titration 376.

Pyrophosphate siehe Phosphor.

Qualitativer Analysengang ohne Schwefelwasserstoff 442.

Quarz, Bestimmung in Mineralgemengen 234.

Quecksilber, Nachweis mit neuen organischen Reagenzien 378; Bestimmung durch Papierchromatographie 282; maßanalytische Bestimmung 43; spektrochemische Bestimmung kleinster Mengen 201; Isolierung der Bogenlinien durch Filter 352; Bestimmung in der Luft 302; magnetische Rührung 121.

Quecksilber(II)-chlorid, siehe Sublimat 212.

Quecksilberdampf, Bestimmung in der Luft 231.

Quecksilberjodidelektrode 126.

Quecksilber-Kathode, „magnetische" Kathode 121.

Quecksilberkathodenzelle 121.

Quercetin, papierchromatographische Trennung von Rutin 435.

Radioaktivierungsanalyse 208.

Radioaktive Indicatoren, Anwendung in der Metallurgie 209; Aschebestimmung in Mineralölen 393; Untersuchung von DDT-Derivaten 369.

Radioaktives Material, Bestimmung in Abwässern 209.

Radiochemische Analyse, Bestimmung des Lithiums 426.

Radiometrische Analyse 206.

Raffinerieabwässer, Ölbestimmung 385.

Raffinose, chromatographische Reinheitsprüfung 143.

Rahm, Nachweis von Spülwasser 67.

Reagens von Bial 224.

Redox-Indicatoren, Kakothelin 294; N-N′-substituierte Benzidine 293; Tetramethylbenzidin, Tetramethylbenzidin-3-sulfonsäure 293.

Redox-Titrationen, automatisches Titrationsgerät 124.

Reductinsäure, Bildung und Konstitution 419.

Reduktor-Büretten, Bestimmung des Eisens 321; Bestimmung des Titans 325.

Reinzinn, Bestimmung des Bleigehaltes 448.

Resorcin, percuprimetrische Titration 376; Bestimmung in Haarfarben 389.

β-Resorcylsäure, Reagens auf Amine 381.

Retentionsanalyse 146.

l-Rhamnosehydrat, Reduktionswirkung 417.

Rhodamin B, Fluorescenzindicator 295.

Rhodan, Bestimmung in Quecksilberrhodanid 43.

Rhodanine, Nachweis 56.

Rhodium, Spektralanalyse von Platin-Rhodium-Legierungen 203; R_f-Wert 284.

Ribonucleinsäure, Bestimmung 224.

Ribose, chromatographische Bestimmung 144.

Ricinoleinsäure, chromatographische Trennung 374.

Rivanol, Bestimmung 160.

Röntgenstrahlenabsorptionsanalyse, Schwefelbestimmung 391; Uranbestimmung 212.

Roggenkleie, Pentosanbestimmung 29.

Roggenstroh, Pentosanbestimmung 29.

Rohfaser, Bestimmung in Futtermitteln 177.

Retenon, Bestimmung in Derriswurzel oder Stäubemitteln 75.

Rubidium, flammenphotometrische Bestimmung 161; radiometrische Bestimmung neben Kalium 208; R_f-Wert 284; siehe auch Alkalimetalle.

Rübenblatt, Pentosangehalt 29.

Ruthenium, R_f-Wert 284.

Rutin, papierchromatographische Trennung von Quercetin 435.

Saccharide, Bestimmung 31.

Saccharose, chromatographische Trennung von anderen Zuckern 143.

Säulenchromatographie 371, 436; Bestimmung von Aminosäuren 437; von Hydrazin 439; von organischen Säuren 437; von Vitaminen 436; Trennung von Aminosäuren 371; von Hefesterinen 436; von Nitro- und Nitroso-Verbindungen 373.

Säuren, automatische coulometrische Titration 127; siehe auch organische Säuren.

Salicylsäure, Bestimmung in Salzen durch Ionenaustausch 362.

Saligenin, Bestimmung der CH_2OH-Gruppe 221.

Salpetersäuregruppen, Bestimmung in Nitritcellulose 395.

Salpetrige Säure, siehe Nitrit.

Santonin, Bestimmung 463.

Sarcosin, chromatographische Trennung 372.

Sauerstoff, Titration mit Chrom(II)-Lösung 210; Bestimmung in Metallen 308; in organischen Verbindungen 217; in Wasser 210; mikroskopische Bestimmung im Stahl 312; polarographische Bestimmung in Petroleumfraktionen 134; selbstschreibende Meßanlage zur Bestimmung im Wasser 307; siehe auch Superoxydsauerstoff.

Schädlingsbekämpfungsmittel 455.

Schieferöldestillate, Adsorptionsanalyse 74.

Schieferöle, Bestimmung der Sulfonierungsprodukte 455.

Schlacken, Bestimmung der Kieselsäure in fluorhaltiger Schlacke 236; Bestimmung der Basizität 236; Spektralanalyse 203; siehe auch Eisenhüttenschlacken 236.

Schmieröle, Bestimmung des Benzolgehaltes 231; spektrographische Bestimmung von Phosphor 351; Bestimmung des n-Pentan- und Benzolunlöslichen 394.

Schwefel, spektrochemische Mikrobestimmung 205; Bestimmung in bituminösen Schieferölen 455; in Naphthalin 392; in organischen Verbindungen 219; in Petroleum-Fraktions-Bestandteilen 391; Bestimmung des freien Schwefels in Benzin 393.

Schwefeldioxyd, Bestimmung in der Luft 231, 381.

Schwefelkohlenstoff, Bestimmung in der Luft 231.

Schwefelwasserstoff, Bestimmung in der Luft 231.

Sebacinsäure, Trennung von Adipinsäure 226.

Seewasser, Bestimmung des Ammoniakgehaltes 383; Bestimmung von Silicat 307.

Seifen, papierchromatographische Analyse 150.

Selen, spektrochemische Mikrobestimmung 205; Bestimmung in metallischem Kupfer und in Pyriten 309; in organischen Verbindungen 220.

Seltene Erden, Trennung mit Austauschern 360; flammenphotometrische Calciumbestimmung in seltenen Erden 353.

Semicarbazone, chromatographische Trennung 374.

Senföle, Nachweis 57.

Serin, Bestimmung 80; papierchromatographische Bestimmung 363, 365; chromatographische Trennung 372, 438.

Silagefuttermittel, Bestimmung der Milchsäure 65.

Silber, polarimetrische Titration 432; Bestimmung durch Papierchromatographie 282; papierchromatographische Trennung von Kupfer, Nickel, Eisen 140.

Silicat, Bestimmung in Seewasser 307.

Silicate, Bestimmung von Natrium 235; von Quarz 234, 235.

Silicium, Bestimmung in Uranylnitratlösungen 202.

Silicofluorwasserstoffsäure, acidimetrische Bestimmung von Kieselsäure 214.

Silicoorganische Verbindungen. Nachweis in Harzen, Lacken und Ölen 390.

Solanaceenalkaloide, chromatographische Trennung 149.

Sorbit, papierchromatographische Trennung von Glucose 145; Bestimmnng in Citronenessig 66.

Speisefette, Nachweis von Annatto und Buttergelb 67.

Spektralanalyse 200, 351; Anreicherungsverfahren 200; Anreicherung von Spurenelementen 201; Bestimmung von Ca, Al und Fe in Magnesit 351; Bestimmung von Phosphor in Schmierölen 351; Chrombestimmung in Carbidfällungen 315; Isolierung von Linien des Quecksilberbogens durch Filter 352.

Spektrographen, Gitter und Prisma in Industriespektrographen 81.

Spülwasser, Nachweis im Rahm 67.

Spürröhrchen zum Nachweis von Kohlenoxyd in Grubengasen 231.

Spurenelemente, spektrographische Bestimmung in Gesteinen, Mineralien und Böden 201.

Stärke, percuprimetrische Titration 376; Fettbestimmung 68.

Stärkeäther, Bestimmung 61; Indicator in der Jodometrie 61.

Stahl, colorimetrische Aluminiumbestimmung 314; Bestimmung von Chrom 315; von Chrom und Vanadin 334; von Kobalt 216, 362; massenspektrometrische Bestimmung von Kohlenstoff 120; spanlose Methode zur Kupferbestimmung 314; Manganbestimmung 315; polarographische Molybdänbestimmung 133; Nickelbestimmung 52, 316; Phosphorbestimmung in titanhaltigem Stahl 313; mikroskopische Sauerstoffbestimmung 312.

Staub, volumetrische Nickelbestimmung 316.

Stearinsäure, Trennung von Ölsäure und Palmitinsäure 150.

Steinnuß, Zuckerbestimmung nach Hydrolyse 416.

Stickoxyde, Entfernung bei der Elementaranalyse 152.

Stickstoff, Nachweis in organischen Verbindungen 218; Mikro-Kjeldahl-Apparat 154; Mikrobestimmung nach Kjeldahl 153; Bestimmung in Bakterienrohfiltraten 154; in Gasen 308; in heterocyclischen Verbindungen 154, 229; in Laubblättern 398; in Pyridin nach Kjeldahl 154; in schwer verbrennlichen Substanzen 217; in Weizenblättern 237; in organischen Stoffen 152; spektrographische Bestimmung in organischen Verbindungen 204; Bestimmung von α-Aminostickstoff 439; von α-Amino- und Amidstickstoff 238; Bestimmung von isotopischem Stickstoff N^{15} 205; massenspektrometrische Bestimmung von N^{15} 439.

Streptomycin, Bestimmung 465.

Streptomycine, Trennung durch Extraktionsanalyse 443.
Strohlignin, Bestimmung des Ligningehaltes 397.
Strontium, R_f-Wert 284; Trennung von Calcium 42.
Strophanthidin, polarographische Bestimmung 136.
k-Strophanthin, polarographische Bestimmung 136.
Styrol, Bestimmung in Äthylbenzol 391.
Sublimat, acidimetrische Bestimmung 212.
Sulfamate, gasvolumetrische Mikrobestimmung 47.
Sulfanilthioharnstoff, maßanalytische Bestimmung 464.
Sulfat, polarographische Bestimmung 430; potentiometrische Bestimmung 123.
Sulfidschwefel, Nachweis in Mineralien 442.
Sulfit, Bestimmung neben Thiosulfat und Vitamin C 212.
Sulfon, Bestimmung in bituminösen Schieferölen 455.
Sulfonamide, papierchromatographische Trennung 369, 434.
Sulfonierungsprodukte, Bestimmung in Schieferölen 455.
Sulfotepp, siehe Tetraäthyl-dithio-pyrophosphat 458.
Superoxydsauerstoff, Bestimmung 39.
Syringaaldehyd, Bestimmung durch Papierchromatographie 397.

Tabakblätter, Bestimmung des Bromgehaltes durch Radioaktivierung 209.
Tannenlignin, Bestimmung des Ligningehaltes 397.
Tannin, papierchromatographische Trennung 149.
Tantal, Bestimmung durch Neutronen-Aktivierungsanalyse 427.
Tartrat, polarographische Bestimmung in Wein 431.
Taurin, chromatographische Trennung 372.
Tellur, Bestimmung in Babbittmetall 309.
TEPP, siehe Tetraäthyl-pyrophosphat.
Terpene, papierchromatographische Trennung 370.
Tetraacetylgluconose, Reaktion mit alkalischer Jodlösung 419.
Tetraäthyl-dithiopyrophosphat (Sulfotepp), Bestimmung 458.
Tetraäthyl-pyrophosphat, Analyse 190.
Tetraäthyl-pyrophosphat (TEPP) Bestimmung 458.
Tetraalkylsilane, Nachweis 391.
Tetraarylsilane, Nachweis 391.
Tetrahydrofuran, infrarote Absorptionsspektra 355.
Tetrahydropyran, infrarote Absorptionsspektra 355.
Tetramethylbenzidin, Herstellung 293.
Tetramethylbenzidin-3-sulfonsäure, Indicator 293.
Tetramethylthioharnstoff, maßanalytische Bestimmung 464.
Tetraphenylborkalium 247.
Thallium, papierchromatographische Bestimmung 286; spektrochemische Bestimmung kleinster Mengen 201; R_f-Wert 285.
Thallium(I), Bestimmung neben Thallium(III) und anderen Metallen 43.
The Barker Index of Crystals (Porter-Spiller) 36 [L].
2-Thenyl-salicylat, Bestimmung 78.
Thioacolidindion, Nachweis 57.
Thioazolidone, Nachweis 57.
Thiocain, Nachweis 57.
Thiocholesterin, argentometrische Bestimmung 55.
Thioformamid, Anwendung in der quantitativen Analyse 298.
Thioglykolsäure und Derivate, Nachweis 57.
Thioharnstoff, maßanalytische Bestimmung 464.
Thioharnstoffe, Nachweis 57.
2-Thio-4-methyl-6-oxypyrimidin (Methylthiouracil), argentometrische Bestimmung 55.
Thiophenderivate, Nachweis 62.
Thiosulfat, amperometrische Titration an einer Vibrierelektrode 127; Bestimmung neben Sulfit und Vitamin C 212.
Thiothyr-Promonta, siehe Diäthylthiobarbitursäure.
Thorium, Nachweis mit Penicillin G 296; R_f-Wert 284.

Threonin, Bestimmung 80; chromatographische Trennung 372, 438; papierchromatographische Bestimmung 363, 365.

Thymin, papierchromatographische Bestimmung 433.

Thymol, Bestimmung 62.

Titan, Bestimmung mit verbesserter Reduktor-Bürette 325; papierchromatographische Bestimmung 283, 289 photometrische Bestimmung 45; polarographische Bestimmung in Gesteinen und Mineralien 132; R_f-Wert 284.

Titrationsgerät für Redox-Titrationen 124.

Tricarbonsäuren, papierchromatographischer Nachweis 148.

Trichloräthylen, Bestimmung in der Luft und in biologischem Material 304.

Trichlordiäthoxysilan, Bestimmung in Dichloräthoxysilan 355.

Trichloressigsäure, Bestimmung in biologischem Material 305.

Trichlormonoäthoxysilan, Bestimmung 356.

Trigonellin, papierchromatographische Trennung 367; Bestimmung in Kaffee 73.

Trilon B, siehe Komplexone.

Tri-n-butylamin, Trennung von 2-Naphthylamin 381.

Tryptophan, papierchromatographische Trennung 367.

Tris-(oxymethyl)-nitromethan, Bestimmung der CH_2OH-Gruppe 221.

Trithiocarbonat, Bestimmung in Viscose 239.

Trithiokohlensäure, analytische Verwendung 103, 344.

Tritium, radiometrische Bestimmung 206.

Tryptamin, papierchromatographischer Nachweis 145.

Tryptophan, Bestimmung 79; papierchromatographische Bestimmung 364, 365, 367; chromatographische Trennung 372.

„Tweens", Nachweis 389.

Tyramin, papierchromatographischer Nachweis 145, 434.

Tyrosin, Bestimmung 79; chromatographische Bestimmung 438; papierchromatographische Bestimmung 363, 367; chromatographische Trennung 372.

Ultrarotspektroskopie, Einfluß der Spaltbreite auf Absorptionsmessungen 354; quantitative Analyse 354.

Uracil, papierchromatographische Bestimmung 433.

Uran, Nachweis und Bestimmung 160; Bestimmung mit Natriumdiäthyldithiocarbamat 295; durch Papierchromatographie 282; mittels Röntgenstrahlen-Absorption 212; spektrographische Bestimmung in Uranerzen 203; Bestimmung in Natriumzinkuranylacetat 39.

Uramildiessigsäure, siehe Komplexone.

Urin, flammenphotometrische Bestimmung von Natrium und Kalium 353.

Urtitersubstanz, Natriumtartrat-dihydrat, Urtitersubstanz für das Karl-Fischer-Reagens 292.

Valin, Bestimmung 80; chromatographische Isolierung 438; papierchromatographische Bestimmung 363, 365; chromatographische Trennung 372.

Vanadin, Nachweis mit 3,3′-Dimethylnaphthidin 49; Bestimmung durch Papierchromatographie 283; colorimetrische Bestimmung in Eisenerzen 318; coulometrische Bestimmung im Stahl 334; Bestimmung in der Luft von Industriebetrieben 302; Trennung von Molybdän 22; R_f-Wert 284.

Vanillin, Bestimmung durch Papierchromatographie 397; percuprimetrische Titration 376; Bestimmung neben Bourbonal 194; papierchromatographische Trennung von Bourbonal 195; Verfälschungen 195.

Vegetabilien, Ligninbestimmung 397.

Veratrin-Alkaloide, Trennung durch Extraktionsanalyse 443.

Verbrennungsbombe nach Parr 219, 220.

Vergasertreibstoffe, Bestimmung des Benzolgehaltes 231.

Verteilungschromatographie, Analyse höherer Fettsäuren 374; Trennung aliphatischer Semicarbazone 374;

Trennung des Phenols von Kresolen 371.

Viscose, Bestimmung von Xanthogenat und Trithiocarbonat 239.

Viskosimetrische Tabellen und Tafeln (Siebeneck) 36 [L].

Vitamine, Trennung durch Extraktionsanalyse 443.

Vitamin A. chromatographische Mikrobestimmung 156; Gewinnung 436.

Vitamin B_1 (Aneurin), cerimetrische Bestimmung 156; papierchromatographische Bestimmung 368; polarographische Bestimmung 135.

Vitamin C, Bestimmung neben Sulfit und Thiosulfat 212; papierchromatographische Bestimmung 369; polarographische Bestimmung 135.

Vitamin D, Bestimmung in Fischtranen 159.

Vitamin K_1, Gewinnung 436.

Wadsworth-Spektrograph 87.

Wägegläser aus Polystyrol, Wasseraufnahme 444.

Wagners Tabellen zur Ermittlung des Prozentgehaltes wäßriger Lösungen usw. (Optik Carl Zeiss, Jena VEB) 200 [L].

Waschaktive Stoffe, papierchromatographische Analyse 150.

Waschmittel, Prüfung auf Hexametaphosphat 425.

Wasser, colorimetrische Calciumbestimmung 382; Bestimmung des freien Chlors 269, 384; der Härte durch Hochfrequenztitration 130; des Fluors 50; der Phosphorsäure 4; von gelöstem Sauerstoff 211; von gelöstem Sauerstoff in Solen von Ölfeldern 307; automatische Sauerstoffbestimmung 307; infrarotspektroskopische Bestimmung von Öl und Phenolen 119; polarographische Bestimmung von Al, Zn und Sn 429; von Jod 431. Schnellanalyse des Gemisches Wasser-Benzol Methyläthylketon 443; Entionisierung der Ionenaustauscher 137; Bestimmung in Kohlenwasserstoffen 306; in Laubblättern 398; in der Luft 231; siehe auch Abwasser, Badewasser, Meerwasser, Seewasser.

Wasserstoff, Bestimmung in Gasen 308; in organischen Verbindungen 151, 217; in stickstoffhaltigen organischen Substanzen 152.

Wein, polarographische Tartratbestimmung 431.

Weinsäure, papierchromatographischer Nachweis 148; Titration mit Arsenindicatorelektrode 375.

Weizenblätter, Bestimmung des Stickstoffs 237.

Weizenkörner, Bestimmung von DDT 455.

Weizenschrot, Pentosangehalt 29.

Wismut, Nachweis durch Papierchromatographie 279, 281, 282; Nachweis in biologischem Material 348; Bestimmung mit Natriumdiäthyldithiocarbamat 295; Bestimmung in Bleilegierungen 201; in Wolframerzen 317.

Wismutnitrat, Mikronachweis 440.

Wofatit F, Ionenaustauscher 17.

Wolfram, colorimetrische Bestimmung 49; Bestimmung in Wolframerzen 317.

Wolframerze, Bestimmung des Wismuts 317; des Wolframs 317.

Xanthanwasserstoff, Nachweis 57.

Xanthogenat, Bestimmung in Viscose 239.

Xanthogenate, Nachweis 57.

Xanthomycine, Trennung durch Extraktionsanalyse 443.

Xylan, Bestimmung von Zucker nach Hydrolyse 416.

Xylose, Reduktionswirkung 417.

Yttrium, R_f-Wert 284.

Zähne, Fluorbestimmung 50.

Zentrifugierröhrchen, Vorrichtung zum Auswaschen 301.

Zimtaldehyd, polarographische Bestimmung 432.

Zineb, Bestimmung 460.

Zink, Tüpfelnachweis mit Naphthidin und 3,3′-Dimethylnaphthidin 379; Nachweis mit Nicotinrhodanid 296; Bestimmung durch Papierchromatographie 282; polarimetrische Titration 432; polarographische Bestimmung im Boden und in Pflanzen 428; in Kupferlegierungen 430; in Wasser 429; spektrochemische Bestimmung kleinster Mengen 201; spektrochemische Bestimmung in Zink-Blei-Zinn-Legierungen 202; Bestimmung in

Überzügen auf Eisen 317; polarographische Bestimmung des Bleigehaltes 359.

Zinkchlorid, alkalimetrische Bestimmung 375.

Zinkhaltige Materialien, polarographische Bleibestimmung 359.

Zinklegierungen, Bestimmung des Bleigehaltes 448.

Zinn, Bestimmung mit Chrom(II)-salzlösung 40; Bestimmung durch Papierchromatographie 281, 282; polarographische Bestimmung in Lebensmitteln 131; in Wasser 429; Trennung von As und Sb durch Papierchromatographie 140; Bestimmung in Manganbronze 447; in Überzügen auf Eisen 317; siehe auch Reinzinn 448.

Zinngruppe, Trennung durch Papierchromatographie 281.

Zinnlegierungen, Bestimmung des Bleigehaltes 448.

Ziram, Bestimmung 460.

Zirkonium, Bestimmung neben Hafnium 46; Trennung von Hafnium mit Ionenaustauschern 139; Bestimmung in der Luft von Industriebetrieben 302; in Platin 311; R_f-Wert 284.

Zucker, Bestimmung nach der Hypojoditmethode 415; nach der Kupfermethode 415; colorimetrische Bestimmung 142; papierchromatographische Bestimmung reduzierender Zucker 369; Störung der Papierchromatographie der Zucker 144; Bestimmung des Reduktionsvermögens 31; chromatographische Trennung 143; Bestimmung in Pflanzenauszügen 415.

Zuckerarten, Bestimmung der reduzierenden Zuckerarten 61.

Zuckerhaltige Stoffe, Bestimmung nach der Hypojoditmethode 415.

Zuckersäfte, Bestimmung des Restkalks in gereinigten Zuckersäften 387.

d-Zuckersäuredilacton, Reaktion mit alkalischer Jodlösung 419.